



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 47 376 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
H 01 M 4/58
H 01 M 4/96
H 01 M 6/14

②1 Aktenzeichen: 195 47 376.0
②2 Anmeldetag: 18. 12. 95
④3 Offenlegungstag: 20. 6. 96

DE 195 47 376 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

16.12.94 CA 2138360 05.04.95 CA 2146426
19.05.95 CA 2149853

⑦1 Anmelder:

Moli Energy (1990) Ltd., Maple Ridge, B.C., CA

⑦4 Vertreter:

Hauck, Graalfs & Partner, 80336 München

⑦2 Erfinder:

Xue, Jiayu Simon, British Columbia, CA; Wilson,
Alfred Mac Donald, British Columbia, CA; Dahn,
Jeffery Raymond, British Columbia, CA; Liu, Yinghu,
British Columbia, CA; Sacken, Ulrich von, British
Columbia, CA; Zhong, Qiming, British Columbia, CA;
Zheng, Tao, British Columbia, CA

⑤4 Praegraphitische kohlenstoffhaltige Einsatzverbindungen und Verwendung derselben als Anoden in wiederaufladbaren Batterien

⑤7 Es wird eine kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung beschrieben, die ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial umfaßt. Das Wirtmaterial besitzt eine reversible Kapazität zum Einsatz von Lithium, eine irreversible Kapazität zum Einsatz von Lithium und einen Oberflächenbereich, der für einen nicht wäßrigen Elektrolyten zugänglich ist. Ferner weist die Einsatzverbindung Alkalimetallatome auf, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

DE 195 47 376 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der kohlenstoffhaltigen Materialien, insbesondere der praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Einsatzmaterialien. Darüber hinaus bezieht sich die Erfindung auf das Gebiet von wiederaufladbaren Batterien, insbesondere von wiederaufladbaren Batterien, die kohlenstoffhaltige Anodenmaterialien umfassen.

Die Gruppe der praegraphitischen Verbindungen umfaßt kohlenstoffhaltige Materialien, die normalerweise bei niedrigen Temperaturen (d. h. weniger als etwa 2.000°C) aus verschiedenen organischen Quellen hergestellt werden und dazu neigen, zu graphitieren, wenn sie bei höheren Temperaturen geglüht werden. Es gibt sowohl harte als auch weiche praegraphitische Kohlenstoffverbindungen, wobei die erstgenannten selbst bei Temperaturen in einer Größenordnung von 3.000°C schwierig zu graphitieren sind, während die letztgenannten bei etwa 3.000°C nahezu vollständig graphitieren.

Die vorstehend genannte Reihe von Verbindungen findet großes Interesse als Anodenmaterialien in Lithiumionen-Batterien oder Batterien vom Schaukelstuhltyp (rocking chair type batteries). Diese Batterien geben den Stand der Technik für kleine wiederaufladbare Stromquellen für den Bereich der Verbraucherelektronik wieder. Sie besitzen die höchste Energiedichte (Wh/L) von herkömmlichen wiederaufladbaren Systemen (d. h. NiCd, NiMH oder Blei-Säure-Batterien). Darüber hinaus arbeiten Lithiumionen-Batterien bei etwa 3,5 V, was oft ausreichend hoch ist, so daß eine einzige Zelle für viele elektronische Anwendungsfälle eingesetzt werden kann.

Bei Lithiumionen-Batterien finden zwei unterschiedliche Einsatzverbindungen als Materialien für die aktive Kathode und Anode Verwendung. Bei Einsatzverbindungen handelt es sich um solche Verbindungen, die als Wirtnmaterial für das reversible Einsetzen von Gastatomen (in diesem Fall Lithiumatomen) wirken. Die Struktur des Einsatzbindungswirtes wird durch das Einsetzen nicht in signifikanter Weise verändert. Bei einer Lithiumionen-Batterie wird Lithium dem Anodenmaterial entzogen, während es gleichzeitig bei der Entladung der Batterie in die Kathode eingesetzt wird. Beim Wiederaufladen der Batterie treten die umgekehrten Prozesse auf. Lithiumatome bewegen sich oder "schaukeln" von einer Elektrode zur anderen, und zwar als in einem nicht wäßrigen Elektrolyt gelöste Ionen, während die zugehörigen Elektroden sich in dem Stromkreis außerhalb der Batterie bewegen.

Die beiden Elektrodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien werden so ausgewählt, daß das chemische Potential des eingesetzten Lithiums in jedem Material sich um etwa 3 bis 4 Elektronenvolt unterscheidet, so daß eine 3- bis 4-V-Batterie erhalten wird. Es ist ferner von Bedeutung, die Einsatzverbindungen so auszuwählen, daß Lithium über einen breiten stöchiometrischen Bereich reversibel eingesetzt wird, was zu einer Batterie mit hoher Kapazität führt.

Eine 3,6 V-Lithiumionen-Batterie auf der Basis von LiCoO_2 /praegraphitischer Kohlenstoffelektrochemie ist im Handel erhältlich (hergestellt von der Firma Sony Energy Tec.), wobei die kohlenstoffhaltige Anode auf reversible Weise etwa 0,65 Li pro sechs C-Atome einsetzen kann (der verwendete praegraphitische Kohlenstoff ist eine ungeordnete Ausführungsform von Kohlenstoff, die ähnlich wie Koks ausgebildet ist). Die reversible Kapazität von den Anoden von Lithiumionen-Batterien kann jedoch vergrößert werden, indem eine Vielzahl von Alternativen Anwendung findet, die in der Literatur erwähnt sind. Beispielsweise beeinflußt die Kristallstruktur des kohlenstoffhaltigen Materials dessen Fähigkeit, auf reversible Weise Lithium einzusetzen (beschrieben in J. R. Dahn et al., "Lithium Batteries, New Materials and New Perspectives", herausgegeben von G. Pistoia, Elsevier North-Holland, Seiten 1—47 (1993). Graphit kann beispielsweise auf reversible Weise ein Lithiumatom pro sechs Kohlenstoffatome einarbeiten, was elektrochemisch 372 mAh/g entspricht. Diese elektrochemische Kapazität pro Gewichtseinheit des Materiales wird als spezifische Kapazität für dieses Material bezeichnet. Graphitierte Kohlenstoffe und/oder Graphit selbst kann unter bestimmten Bedingungen verwendet werden (beispielsweise gemäß der Präsentation von Matsushita, 6. Internationale Lithiumbatteriekonferenz, Münster, Deutschland, 13. Mai 1992 oder in der US-PS 51 30 211).

Andere Alternativen zum Erhöhen der spezifischen Kapazität von kohlenstoffhaltigen Anodenmaterialien umfassen die Addition von anderen Elementen zur kohlenstoffhaltigen Verbindung. Beispielsweise beschreibt die kanadische Patentanmeldung 2 098 248 von Jeffrey R. Dahn et al., "Electron Acceptor Substituted Carbons for Use as Anodes in Rechargeable Lithium Batteries", vom 11. Juni 1993 ein Mittel zum Erhöhen der Anodenkapazität durch Ersetzen der Kohlenstoffatome in der Struktur der kohlenstoffhaltigen Verbindung durch Elektrodenakzeptoren (wie beispielsweise Bor, Aluminium u.ä.). Hiermit wurden reversible spezifische Kapazitäten von bis 440 mAh/g mit Bor-substituierten C-Atomen erhalten. Die kanadische Patentanmeldung 2 122 770 von Alfred M. Wilson et al., "Carbonaceous Compounds and Use as Anodes in Rechargeable Batteries" vom 3. Mai 1994 beschreibt praegraphitische kohlenstoffhaltige Einsatzverbindungen, die nanodispersierte Siliciumatome umfassen, wobei spezifische Kapazitäten von 550 mAh/g erhalten wurden. In entsprechender Weise können spezifische Kapazitäten von etwa 600 mAh/g erhalten werden, indem Siloxanvorläufer pyrolysiert werden, um praegraphitische kohlenstoffhaltige Verbindungen herzustellen, die Silicium enthalten, wie in der kanadischen Patentanmeldung 2 127 621 von Alfred M. Wilson et al. Carbonaceous Insertion Compounds and Use as Anodes in Rechargeable Batteries" vom 8. Juli 1994 beschrieben ist.

In neuerer Zeit haben Praktiker kohlenstoffhaltige Materialien mit einer sehr hohen reversiblen Kapazität durch Pyrolyse von geeigneten Ausgangsmaterialien hergestellt. Beim siebten internationalen Treffen über Lithiumbatterien, Extended Abstracts Seite 212, Boston, Mass., USA (1994), haben A. Mabuchi et al. demonstriert, daß pyrolysiertes Kohleerpech reversible spezifische Kapazitäten haben kann, die bei Pyrolysetemperaturen von etwa 700°C 750 mAh/g betragen. K. Sato et al. haben in Science 264, 556 (1994) ein entsprechendes kohlenstoffhaltiges Material offenbart, das durch Erhitzen von Polyparaphenylen bei 700°C gewonnen wurde und eine reversible Kapazität von 680 mAh/g besitzt. S. Yata et al. beschreiben in Synthetic Metals 62, 153 (1994) ein ähnliches Material, das in entsprechender Weise hergestellt wird. Diese Werte sind viel größer als die von

reinem Graphit. Die vorstehend erwähnten Materialien können eine sehr große irreversible Kapazität besitzen, wie dies durch erste Entladungskapazitäten, welche 1.000 mAh/g übersteigen können, bestätigt wird. Darüber hinaus besitzt die Spannung-Lithium-Kurve von sämtlichen vorstehend erwähnten Materialien eine beträchtliche Hysterese (d. h. etwa 1 V) zwischen Entladung und Aufladung (oder zwischen dem Einsetzen und der Extraktion von Lithium). Bei einer Lithiumionen-Batterie, die ein derartiges Material als Anode aufweist, führt dies zu einer ähnlichen Signifikanzhysterese in der Batteriespannung zwischen Entladung und Aufladung, was eine unerwünschte Energieineffizienz zur Folge hat.

Es ist nicht klar, warum die vorstehend erwähnten kohlenstoffhaltigen Materialien eine sehr hohe spezifische Kapazität besitzen (J. Dahn et al. in *Electrochimica Acta*, Vol. 3, Nr. 9, Seiten 1179–1191, 1993 spekulierten jedoch auf die Möglichkeit, daß bestimmte unorganisierte C-Atome, die die Kapazität von Graphit über Lithiumadsorption auf einzelne Graphitschichten übertreffen, enthalten sind. In der vorstehend erwähnten Veröffentlichung von K. Sato et al. wurde die Li-Dimer-Bildung als Erklärung für die sehr hohe spezifische Kapazität ihres kohlenstoffhaltigen Materiales vorgeschlagen. Alle diese Materialien wurden bei Temperaturen von etwa 700°C hergestellt und sind ausreichend kristallin, um Röntgendiagramme zu ergeben, von denen die Parameter d_{002} , L_c und L_a ermittelt werden können (Definition und Bestimmung dieser Parameter geht aus K. Kinoshita "Carbon – Electrochemical and Physicochemical Properties", John Wiley & Sons 1988 hervor). Auch besitzen alle wesentliche Mengen an eingebautem Wasserstoff, wie durch H/C-Atomverhältnisse verdeutlicht wird, die größer sind als 0,1 und oft bei 0,2 liegen. Schließlich scheint es der Fall zu sein, daß durch das Pyrolysieren bei höheren Temperaturen die spezifische Kapazität mit einer gleichzeitigen Reduktion des Wasserstoffgehaltes wesentlich abfällt (gemäß der vorstehend erwähnten Veröffentlichung von Mabuchi et al. führt das Pyrolysieren des Pechs über etwa 800°C zu einem Abfall der spezifischen Kapazität auf unter 450 mAh/g mit einer großen Reduktion von H/C. Entsprechende Ergebnisse werden in der vorstehend erwähnten Veröffentlichung von Yata et al. festgestellt).

Im Stand der Technik werden auch kohlenstoffhaltige Verbindungen beschrieben, die spezifische Kapazitäten besitzen, welche höher sind als die von reinem Graphit, und die aus Vorläufern hergestellt werden, welche bei der Pyrolyse Hartkohlenstoffe bilden. Die sehr hohen spezifischen Kapazitäten der vorstehend erwähnten Materialien, die bei etwa 700°C pyrolysiert wurden, wurden jedoch augenscheinlich nicht erzielt. A. Omaru et al, Paper #25, Extended Abstracts of Battery Division, Seite 34, Meeting of the Electrochemical Society, Toronto, Kanada (1992) beschreiben die Herstellung von einer harten kohlenstoffhaltigen Verbindung, die Phosphor mit einer spezifischen Kapazität von etwa 450 mAh/g enthält, durch Pyrolysieren von Polyfurfurylalkohol. Der Polyfurfurylalkohol wurde wiederum aus dem in Gegenwart von Phosphorsäure polymerisierten Monomeren hergestellt. In der japanischen Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 06-132031 von Mitsubishi Gas Chemical ist eine harte kohlenstoffhaltige Verbindung beschrieben, die 24% Schwefel mit einer spezifischen Kapazität von etwa 500 mAh/g enthält. Diese harten kohlenstoffhaltigen Verbindungen sind mit zusätzlichen eingearbeiteten Elementen versehen und wurden alle bei einer ausreichend hohen Temperatur pyrolysiert, so daß sie wenig Wasserstoff enthalten (d. h. das H/C-Atomverhältnis ist im wesentlichen geringer als 0,1). Diese harten kohlenstoffhaltigen Verbindungen besaßen weder die sehr hohen spezifischen Kapazitäten noch die gleiche beträchtliche Hysterese der Spannung wie die vorstehend erwähnten Materialien, die bei etwa 700°C pyrolysiert wurden.

Darüber hinaus wurden andere kohlenstoffhaltige Materialien mit hoher Kapazität in neuerer Zeit hergestellt, die eine hohe Kapazität für Lithium aufwiesen und nur eine geringe oder überhaupt keine Spannungshysterese besaßen. Im Paper 2B05 des 35. Batteriesymposiums in Nagoya, Japan, November 14–16, 1994 beschreiben y. Takahashi et al. Materialien mit reversiblen Kapazitäten von etwa 480 mAh/g, geben jedoch keine Einzelheiten in bezug auf ihre Herstellung wieder. Im Paper 2B09 des gleichen Symposiums beschreiben N. Sonobe et al. harte Kohlenstoffmaterialien, die aus Petroleumpech hergestellt wurden und reversible Kapazitäten nahe 500 mAh/g aufweisen. Das Syntheseverfahren hiervon wird jedoch nicht erläutert.

Die japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 06-089721 beschreibt die Vorteile in bezug auf eine hohe Kapazität von harten ungeordneten Kohlenstoffen anhand der Parameter P_k (Anteil des gestapelten Kohlenstoffs), n_{ave} (Zahl der Graphinlagen pro Stapel) und SI (Stapelindex). SI wird definiert als Höhe des {002} Piks relativ zum lokalen Hintergrund. Es werden kohlenstoffhaltige Verbindungen mit SI-Werten unter 0,76 beansprucht, wobei die vorgesehenen Beispiele einen minimalen SI-Wert von 0,67 besitzen. Für Lithium wurden reversible Kapazitäten bis zu 460 mAh/g erhalten. Es wurde jedoch nichts über Spannungskurven (und somit Hystereseigenschaften) und irreversible Kapazitäten ausgesagt. Darüber hinaus wurden keine Erläuterungen und keine Daten in bezug auf den Wasserstoffgehalt nach der Pyrolyse und den für einen nicht wäßrigen Elektrolyt zugänglichen Oberflächenbereich wiedergegeben.

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige kohlenstoffhaltige Einsatzverbindungen mit einer hohen reversiblen Kapazität für den Alkalimetalleinsatz, Verfahren zur Herstellung von derartigen Einsatzverbindungen und die Verwendung von solchen Einsatzverbindungen als Elektrodenmaterialien in elektrochemischen Vorrichtungen allgemein. Bei dem Alkalimetall kann es sich um Lithium handeln. In einem solchen Fall kann die Einsatzverbindung eine niedrige irreversible Kapazität und eine kleine Spannungshysterese zwischen Einsatz und Extraktion besitzen.

Die kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindungen der Erfindung umfassen einen praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Wirt und Atome eines hierin eingesetzten Alkalimetalls. Das eingesetzte Alkalimetall kann Lithium sein, wie dies bei Lithiumionen-Batterien der Fall ist. Der empirische Parameter R, gewonnen aus einem Röntgenbeugungsdiagramm des Wirtes und definiert als {002} Pik-Höhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, ist geringer als etwa 2,2. Um einen großen stöchiometrischen Bereich für das reversible Einsetzen des Alkalimetalls zu erreichen, ist R vorzugsweise geringer als etwa 2, am bevorzugtesten geringer als etwa 1,5. Das H/C-Atomverhältnis des Wirtes ist geringer als etwa 0,1. Der praegraphitische Wirt besitzt einen Oberflächenbereich, der für einen

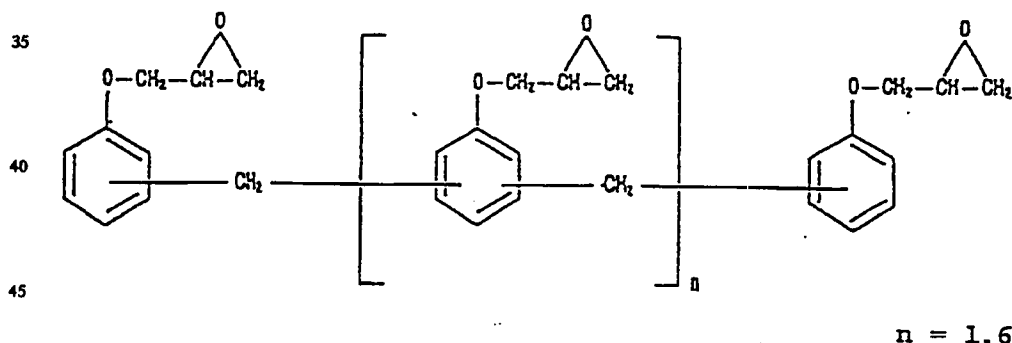
nicht wäßrigen Elektrolyt zugänglich ist, welcher ausreichend klein ist, so daß die irreversible Kapazität geringer ist als etwa die Hälfte der reversiblen Kapazität und vorzugsweise geringer als etwa 1/3 der reversiblen Kapazität. Der nicht wäßrige Elektrolyt kann eine Lösung sein, die Ethylenkarbonat und Diethylenkarbonat umfaßt.

- 5 Elektrochemische Verfahren finden vorzugsweise Anwendung, um reversible und irreversible Kapazitäten zu ermitteln, von denen ein zugänglicher Oberflächenbereich abgeleitet werden kann. Es können auch andere physikalische Eigenschaften benutzt werden, um den zugänglichen Oberflächenbereich zu schätzen. Beispielsweise bilden die Methylen-Blau-Absorptionskapazität und der BET (Standardstickstoffadsorptionstest) -Oberflächenbereich derartige Schätzwerte. Wenn die Methylen-Blau-Absorptionskapazität des kohlenstoffhaltigen Wirtes geringer ist als etwa 4 $\mu\text{Mol pro g}$ des Wirtes oder wenn der Oberflächenbereich des kohlenstoffhaltigen Wirtes, bestimmt durch BET, geringer ist als etwa 300 m^2/g , kann der zugängliche Oberflächenbereich ausreichend klein sein, um den Kapazitätsanforderungen gerecht zu werden.

- Geeignete kohlenstoffhaltige Wirtes können durch eine relativ schwache Oxidation ohne dramatische Überlagerungseffekte auf die Methylen-Blau-Absorption ungeeignet werden. Andererseits kann der BET-Oberflächenbereich wesentlich ansteigen, jedoch immer noch in einem Bereich liegen, der im Prinzip akzeptabel ist. Es wurde festgestellt, daß ein schwach oxidiertes kohlenstoffhaltiger Wirt genug Oberflächensauerstoff besitzen kann, so daß mehr als 5 Gew.-% nach der Pyrolyse bei etwa 1.000°C unter Inertgas verlorengeht. Somit wurden geeignete kohlenstoffhaltige Wirtes vorzugsweise nach der Herstellung nicht oxidiert. Geeignete kohlenstoffhaltige Wirtes verlieren typischerweise weniger als etwa 5 Gew.-% unter derartigen inerten Pyrolysebedingungen.

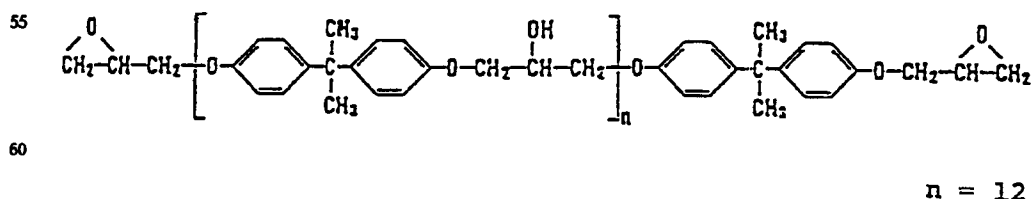
- 20 Der praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirt kann allgemein durch Pyrolysieren eines Epoxidvorläufers, Phenolharzvorläufers, Carbohydratvorläufers oder eines Carbohydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur über etwa 700°C hergestellt werden, wobei dadurch vorherrschend Wasserstoff vom Vorläufer entfernt wird. Die Pyrolysetemperatur kann jedoch nicht zu hoch sein, damit der empirische Parameter R, gewonnen aus einem Röntgenbeugungsdiagramm des Wirtes und definiert als $\{002\}$ Pik-Höhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, kleiner als etwa 2,2 bleibt. Danach können durch herkömmliche chemische oder elektrochemische Mittel Alkalimetallatome in den Wirt eingesetzt werden, um die erfindungsgemäßen Einsatzverbindungen herzustellen.

- Wenn ein Epoxidvorläufer verwendet wird, kann es sich hierbei um einen Epoxid-Novolac-Harz handeln, und der Vorläufer kann einen Härter in einem Bereich von 0 bis etwa 40 Gew.-% enthalten. Bei dem Härter kann es sich um Phthalsäureanhydrid handeln, und das Epoxidharz kann bei etwa 120°C vor der Pyrolyse gehärtet werden. Die maximale Pyrolysetemperatur kann erreicht werden durch einen Anstieg von etwa 1°C/min bis auf etwa 20°C/min. Eine mögliche Ausführungsform der Erfindung kann hergestellt werden durch Pyrolyse eines Epoxid-Novolac-Harzes mit der Formel



bei einer Maximaltemperatur unter etwa 1.100°C.

- 50 Alternativ dazu kann es sich bei dem Epoxid-Vorläufer um ein Bisphenol A Epoxidharz handeln. Die maximale Pyrolysetemperatur kann durch einen Anstieg auf etwa 30°C/min erzielt werden. Eine mögliche Ausführungsform der Erfindung kann durch Pyrolysieren eines Bisphenol A Epoxidharzes mit der Formel



bei einer Temperatur von etwa 800°C hergestellt werden.

- 65 Wenn ein Phenolharzvorläufer verwendet wird, kann die Pyrolysetemperatur vorzugsweise über etwa 800°C liegen, und der empirische Parameter R ist vorzugsweise geringer als etwa 1,6, um einen großen stöchiometrischen Bereich für das reversible Einsetzen des Alkalimetalls zu erzielen.

Bei dem Phenolharzvorläufer kann es sich um einen Novolac- oder Resol-Typ handeln. Der letztere kann

vorzugsweise bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 900°C bis etwa 1100°C pyrolysiert werden. Beide Typen können vor der Pyrolyse bei etwa 150°C ausgehärtet werden. Die Pyrolysetemperatur für beide Typen kann über etwa eine Stunde aufrechterhalten werden.

Wenn ein Carbohydrat-Vorläufer oder ein ein Carbohydrat-enthaltender Vorläufer verwendet wird, kann die Pyrolysetemperatur vorzugsweise über etwa 800°C liegen, und der empirische Parameter R ist vorzugsweise geringer als etwa 2. Zusammen mit anderen vorstehend erwähnten Vorteilen können derartige Wirte eine relativ große Abzugsdichte besitzen, die oft 0,7 g/ml übersteigt.

Ein derartiger Carbohydrat-Vorläufer oder Carbohydrat-enthaltender Vorläufer kann aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Zucker, Stärke und Zellulose oder diese Materialien enthaltenden Substanzen besteht. Insbesondere kann es sich bei dem Carbohydrat (Kohlenhydrat)-Vorläufer um Sucrose, Stärke oder Zellulose von Roteiche, Ahorn, Walnußschalen, Haselnußschalen, Mandelschalen, Baumwolle oder Stroh handeln.

Die Pyrolyse kann bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 900°C bis etwa 1.100°C über etwa eine Stunde durchgeführt werden. Es kann vorteilhaft sein, die Pyrolysetemperatur rasch zu erhalten, beispielsweise durch einen Anstieg mit einer Rate von etwa 25°C pro Minute.

Es kann von Vorteil sein, das Kohlenhydrat durch Waschen mit einer Säure (beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure) vor der Pyrolyse vorzuzukarbonisieren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Anteil einer Elektrode in verschiedenen elektrochemischen Vorrichtungen auf der Basis von Einsatzmaterialien Verwendung finden (d. h. Superkondensatoren, Elektrochromvorrichtungen etc.). Ein bevorzugter Anwendungsfall für diese Verbindungen stellt deren Verwendung als Elektrodenmaterial in einer Batterie dar, insbesondere einer nicht wäßrigen Lithiumionen-Batterie, die eine Lithiumeinsatz-Verbundkathode, einen nicht wäßrigen Elektrolyten mit einem Lithiumsalz, gelöst in einem Gemisch von nicht wäßrigen Lösungsmitteln, und eine Anode, die die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung der Erfindung enthält, umfaßt.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung in Verbindung mit den Zeichnungen im einzelnen erläutert. Es zeigen

Fig. 1 die Definition von R auf einem nahezu merkmalsfreien Röntgenbeugungsdiagramm eines praegraphitischen Kohlenstoffs im Bereich um den {002} Pik;

Fig. 2 einen Schnitt durch eine herkömmliche spiralförmig gewickelte Lithiumionen-Batterie;

Fig. 3 eine auseinandergezogene Ansicht der in den Ausführungsbeispielen verwendeten Laborzellenbatterie;

Fig. 4 das H/C-Atomverhältnis in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für die Proben des Ausführungsbeispiels 2 des Standes der Technik und des Epoxidharzbeispiels 1;

Fig. 5 Röntgenbeugungsdiagramme in der Nachbarschaft des {002} Piks für einige der Proben des Ausführungsbeispiels 2 des Standes der Technik, wobei die entsprechenden Diagramme aus Klarheitsgründen vertikal um 2.000 Zählungen versetzt wurden;

die Fig. 6a und 6b die Spannung in Abhängigkeit von der Kapazität von einigen der Batterien des Ausführungsbeispiels 2 des Standes der Technik;

wobei Fig. 6a eine auseinandergezogene Version der Fig. 6b im Bereich nahe 0 Volt ist und die Punkte, bei denen das Lithiumplattieren und Lithiumabbeizen durchgeführt wird, mit Pfeilen für die Batterie, die die bei 550°C pyrolysierte Probe umfaßt, angedeutet sind, wobei die Diagramme in jeder Figur aus Klarheitsgründen nacheinander um 0,05 V und 0,1 V versetzt wurden;

Fig. 7 Röntgenbeugungsdiagramme in der Nachbarschaft des {002} Piks für die M20E-aktivierten Kunststoffproben des dargestellten Beispiels in Abhängigkeit vom aktivierten Kohlenstoff;

Fig. 8 die Spannung des zweiten Zyklus in Abhängigkeit von der Kapazität für die Batterie, die M30-aktivierten Kohlenstoff, pyrolysiert bei 1.000°C, des dargestellten Beispiels enthält;

Fig. 9 die Spannung des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Kapazität für die M30 aktivierten Kohlenstoff, pyrolysiert bei 1.000°C, enthaltende Batterie des dargestellten Beispiels;

Fig. 10 einen Vergleich der Spannung des zweiten Zyklus in Abhängigkeit von der Kapazität der Probe Nr. 1 des Epoxidharzbeispiels 1 mit der der bei 700°C pyrolysierten Probe gemäß Ausführungsbeispiel 2 des Standes der Technik;

Fig. 11 Röntgenbeugungsdiagramme in der Nachbarschaft des {002} Piks für die Proben I, II und III des Epoxidharzbeispiels 1, wobei die Diagramme aus Klarheitsgründen in der vertikalen Richtung um 1.600 Zählungen versetzt wurden;

die Fig. 12a und 12b die Spannung in Abhängigkeit von der Kapazität der Proben I, II, III und IV des Epoxidharzbeispiels 1, wobei Fig. 12a eine expandierte Version der Fig. 12b im Bereich nahe 0 Volt ist und die Punkte, an denen die Lithiumplattierung und Lithiumabbeizung auftritt, für die Probe IV umfassende Batterie mit Pfeilen angedeutet sind und die Kurven in jeder Figur nacheinander um 0,05 V und 0,1 V aus Klarheitsgründen versetzt sind;

die Fig. 13a und 13b die Spannungs-Kapazitäts-Kurven der Proben V, VI, VII und IX des Epoxidharzbeispiels 1, wobei die Beziehung zwischen R und der spezifischen Kapazität für bei 1.000°C bis 1.100°C pyrolysierte Proben verdeutlicht wird. Fig. 13a ist eine expandierte Version der Fig. 13b im Bereich nahe 0 Volt. Die Punkte, an denen die Lithiumplattierung und Lithiumabbeizung auftritt, sind für die Probe VII umfassende Batterie mit Pfeilen angedeutet. Die Kurven in jeder Figur sind nacheinander um 0,05 V und 0,1 V aus Klarheitsgründen versetzt;

Fig. 14 das Röntgenbeugungsdiagramm in der Nachbarschaft des {002} Piks für die Proben der Fig. 13a und 13b, wobei die Kurven aus Klarheitsgründen in Vertikalrichtung um 3.000 Zählungen versetzt wurden;

Fig. 15 eine zusammenfassende Darstellung der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit von R für die Proben III bis IX einschließlich des Epoxidharzbeispiels 1;

Fig. 16 die Spannungs-Kapazitäts-Kurve der ersten Entladung und Aufladung der Batterie umfassend Probe

Nr. VII des Epoxidharzbeispiels 1;

die Fig. 17a und 17b Spannungs-Kapazitäts-Kurven einer Batterie des Epoxidharzbeispiels 2, wobei Fig. 17a eine expandierte Version der Fig. 17b im Bereich nahe 0 Volt ist;

die Fig. 18a und 18b die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den ersten und zweiten Zyklus für Batterien, die Proben umfassen, welche vom A-Typ-Vorläufer im Phenolharzbeispiel 1 hergestellt wurden. Die Kurven wurden nacheinander aus Klarheitsgründen versetzt (in beiden Figuren beträgt der Versatz 0,0, 0,15, 0,3, 0,45 und 0,7 V für die Proben A700, A800, A900, A1000 und A1100);

die Fig. 19a und 19b die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den ersten und zweiten Zyklus für Batterien gemäß den Proben, die aus dem Vorläufer vom B-Typ des Phenolharzbeispiels 1 hergestellt wurden. Die Kurven wurden aus Klarheitsgründen nacheinander versetzt (in Fig. 19a beträgt der Versatz 0,0, 0,1, 0,25, 0,3 und 0,4 V für die Proben B700, B800, B900, B1000 und B1100. In Fig. 19b beträgt der Versatz 0,0, 0,1, 0,3, 0,5 und 0,8 V für die Proben B700, B800, B900, B1000 und B1100);

die Fig. 20a und 20b die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den ersten und zweiten Zyklus der Batterien gemäß den Proben, die aus dem Vorläufer vom C-Typ im Phenolharzbeispiel 1 hergestellt wurden. Die Kurven wurden aus Klarheitsgründen nacheinander versetzt (in beiden Figuren beträgt der Versatz 0,0, 0,15, 0,3 und 0,45 V für die Proben C800, C900, C1000 und C1100);

Fig. 21 die Abhängigkeit der Kapazität von der Zykluszahl für die Batterie gemäß Probe B1000 des Phenolharzbeispiels 1;

Fig. 22 die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den zweiten Zyklus von Batterien gemäß Proben, die aus dem Vorläufer vom B-Typ im Phenolharzbeispiel 2 hergestellt wurden, wobei die Kurven aus Klarheitsgründen nacheinander um 0,1 V versetzt wurden;

Fig. 23 Pulver-Röntgenbeugungsprofile für die direkt pyrolysierten Sucroseproben (Nr. 1, 2, 4, 5, 6 und 7) der Kohlenhydrat- und Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläuferproben, wobei die dargestellten Daten aus Klarheitsgründen nacheinander um 500 Zählungen versetzt wurden;

Fig. 24 Pulver-Röntgenbeugungsprofile für bei 1000°C pyrolysierte Proben von Stärke- und Zellulose-Vorläufern (Nrn. 14, 15, 16, 17 und 18), wobei die Daten aus Klarheitsgründen nacheinander um 500 Zählungen versetzt wurden;

die Fig. 25a und b Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den zweiten Zyklus für repräsentative Batterien gemäß den Proben Nrn. 8, 2, 10, 11 und 12, pyrolysiert zwischen 700°C und 1.100°C. Fig. 25a ist eine vergrößerte Ansicht eines Teiles der Fig. 25b. Der Beginn der Lithiumplattierung während der Entladung und die Beendigung der Lithiumabbildung während der Aufladung ist in Fig. 25a für Probe 8 mit Vertikallinien angedeutet. Die Daten wurden aus Klarheitsgründen nacheinander um 0,05 V in Fig. 25a und um 0,1 V in Fig. 25b versetzt;

die Fig. 26a und 26b die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den zweiten Zyklus für repräsentative Batterien gemäß den Proben Nrn. 2, 18, 14, 16 und 15, pyrolysiert bei 1.000°C. Fig. 26a ist eine vergrößerte Ansicht eines Teiles der Fig. 26b. Die Daten wurden aus Klarheitsgründen nacheinander um 0,05 V in Fig. 26a und um 0,1 V in Fig. 26b versetzt;

Fig. 27 die Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl für eine der beiden Batterien, die Elektroden enthalten, welche aus der Probe Nr. 14 hergestellt wurden;

Fig. 28 die Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl für eine der beiden Batterien, die Elektroden enthalten, die aus Probe Nr. 14 hergestellt wurden;

Fig. 29 die Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl für die beiden Batterien, die Elektroden enthalten, die aus Probe Nr. 18 hergestellt wurden;

Fig. 30 einen Vergleich der Spannungsprofile der Zyklen 5 und 6 von Batterien gemäß der Kohlenhydratvorläuferproben Nr. 8 und der Phenolresolharzvorläuferprobe B1000;

Fig. 31 die Differentialkapazität in Abhängigkeit von der Spannung während des fünften Aufladungszyklus der zwei Batterien der Fig. 30;

Fig. 32 Röntgenbeugungsdiagramme von diversen oxidierten Proben der Ausführungsbeispiele;

Fig. 33a (vergrößerte Ansicht) und 33b Spannungs-Kapazitäts-Kurven für in zweiten Zyklus von repräsentativen Batterien der Ausführungsbeispiele; und

die Fig. 34a und 34b die Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel und \ln (Intensität) in Abhängigkeit von q^2 für die Proben der Ausführungsbeispiele bei kleinem Streuwinkel.

Die Einsatzverbindungen der Erfindung umfassen harte praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien in sehr schlecht gestapelten Graphitschichten mit einem geringen Wasserstoffgehalt und einem kleinen Oberflächenbereich, der üblichen nicht wässrigen Elektrolytlösungen zugänglich ist.

Die kohlenstoffhaltigen Wirtmaterialien dieser Verbindungen können aus Pyrolyseprodukten von geeigneten Vorläufern abgeleitet werden. Geeignete Vorläufer sind diejenigen, die so pyrolysiert werden können, daß wenig Wasserstoff verbleibt (d. h. so, daß das H/C-Atomverhältnis geringer ist als etwa 0,1) und das Wirtmaterial trotzdem nicht in einem solchen Ausmaß graphitiert, daß der empirische Parameter R, ermittelt aus dem Röntgenbeugungsdiagramm, etwa 2,2 übersteigt.

Der hier verwendete empirische Parameter R dient zum Beschreiben von derartigen ungeordneten Strukturen und wird bestimmt, indem die {002} Pikhöhe durch einen Schätzwert des Hintergrundniveaus am Bragg-Winkel entsprechend der Position des {002} Piks dividiert wird. R bildet ein bequemes empirisches Mittel zur Quantifizierung des Grades der Graphitierung dieser Verbindungen, die nahezu merkmalsfreie Röntgenbeugungsdiagramme besitzen. Fig. 1 zeigt die Definition von R auf einem repräsentativen, nahezu merkmalsfreien Röntgenbeugungsdiagramm eines praegraphitischen Kohlenstoffs im Bereich um den {002} Pik. Unten, in unmittelbarer Nachbarschaft des {002} Piks ist eine Tangente gelegt, um den Hintergrund auszuschließen. Der Punkt, an dem eine Parallele gerade den Pik schneidet, gibt die Position der maximalen Pikhöhe wieder. Der Wert B in Fig. 1 zeigt somit die {002} Pikhöhe an, während der Wert A den Hintergrundschätzwert wiedergibt. R kann

somit dazu verwendet werden, um die Stapelreihenfolge in äußerst ungeordneten Materialien zu unterscheiden. Um R reproduzierbar und quantitativ zu messen, müssen sämtliche Röntgenstrahlen des Diffractometers in den interessierenden Winkelbereich der Kohlenstoffprobe (d. h. von 10° bis 35° , wenn eine Röntgenröhre mit Kupfertarget verwendet wird) beschränkt werden.

R steht zu dem vorstehend erwähnten Parameter SI des Standes der Technik in Beziehung. Wenn der örtliche Hintergrund relativ eben und/oder der $\{002\}$ Pik im Vergleich zum Hintergrund relativ groß ist, entspricht SI etwa $1-(1/R)$. Im Stand der Technik wurden SI-Werte unter 0,76 beansprucht, und es wurden kohlenstoffhaltige Beispiele mit einem minimalen SI-Wert von 0,67 aufgezeigt. Unter Verwendung dieser angenäherten Umwandlungsformel entsprechen diese Werte einem R-Wert von 4,2 und 3,0.

Diese Art von Einsatzverbindung kann eine hohe reversible Kapazität für das Einsetzen von Alkalimetallen besitzen. Wenn das Alkalimetall Lithium ist, können die Einsatzverbindungen zusätzlich eine niedrige irreversible Kapazität und eine geringe Spannungshysterese zwischen Einsatz und Extraktion besitzen. Es scheint für das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial erforderlich, daß dieses einen kleinen Oberflächenbereich hat, der für übliche nicht wäßrige Elektrolytlösungen zugänglich ist, um diese zusätzlichen Vorteile zu erreichen. Dies ist besonders wichtig für die Anwendung in Lithiumionen-Batterien. Elektrolytreaktionen, die Lithium verbrauchen, treten bei solchen Batterien an der Anodenfläche auf. Somit führt die Verwendung einer Anode, die einen großen Oberflächenbereich besitzt, der für den Elektrolyt zugänglich ist, zu einem beträchtlichen Verlust an irreversibler Kapazität und an Elektrolyt. Diese Verluste werden vermieden, wenn die Anodenfläche nicht für den Elektrolyten zugänglich ist. Der Oberflächenbereich der kohlenstoffhaltigen Wirtmaterialien, der für übliche nicht wäßrige Elektrolyten zugänglich ist, kann nicht direkt gemessen werden. Es kann jedoch zu einem gewissen Ausmaß von der beobachteten irreversiblen Kapazität der Lithium-Kohlenstoff-Einsatzverbindung abgeleitet werden. Wünschenswerter Weise ist der zugängliche Oberflächenbereich so groß, daß die irreversible Kapazität geringer ist als etwa die halbe reversible Kapazität für praktische Anwendungsfälle in Lithiumionen-Batterien. Vorzugsweise ist die irreversible Kapazität noch kleiner, nämlich geringer als etwa $1/3$ der reversiblen Kapazität.

Es kann ein Verfahren zum Schätzen des zugänglichen Oberflächenbereiches verwendet werden, das auf der Absorption von Methylen Blau (üblicherweise für Aktivkohle verwendet) basiert. In der Literatur (siehe beispielsweise "Active Carbon" von H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, übersetzt von T. J. Kemp, veröffentlicht von Elis Horwood, New York, 1991) wird bei Methylen Blau (MB) davon ausgegangen, daß es eine äquivalente minimale lineare Dimension von 1,5 nm besitzt. Mit anderen Worten, es wird davon ausgegangen, daß MB in Poren mit Durchmessern größer als 1,5 nm eindringt. Obwohl nicht wäßrige Elektrolytlösungen äquivalente lineare Dimensionen besitzen können, die kleiner sind, liegen normalerweise die, die von kommerziellem Interesse sind, in dieser Größenordnung. Es wurde daher geschätzt, daß dann, wenn bestimmte Bereiche einer Probe nicht zugänglich für MB wären, diese gleichen Bereiche auch für den Elektrolyten nicht zugänglich sind.

Der für den Elektrolyten zugängliche Oberflächenbereich war oft ausreichend klein, wenn festgestellt wurde, daß die Methylen Blau-Absorptionskapazität des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials geringer war als etwa $4 \mu\text{mol pro g}$ Wirtmaterial. Es wurden jedoch Verbindungen synthetisiert, die zwar das Methylen Blau-Kriterium erfüllen, jedoch immer noch den Eindruck erwecken, daß sie unakzeptierbar große für den Elektrolyt zugängliche Oberflächenbereiche besitzen. Dies wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen verdeutlicht.

Das BET-Verfahren stellt eine herkömmliche Methode zum Messen des für Stickstoff zugänglichen Oberflächenbereiches dar. Dies ist ebenfalls eine Möglichkeit zum Schätzen des für den Elektrolyten zugänglichen Oberflächenbereiches des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials. Der für den Elektrolyten zugängliche Oberflächenbereich kann ausreichend klein sein, wenn entsprechende BET-Oberflächenbereichswerte so hoch sind wie etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$ Wirtmaterial. Wirtmaterialien können jedoch auch größere BET-Oberflächenbereiche besitzen und noch immer einen ausreichend kleinen elektrolytzugänglichen Oberflächenbereich aufweisen.

Es wurde festgestellt, daß kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien der Erfindung, die geringfügig oxidiert wurden, einen wesentlich erhöhten elektrolytzugänglichen Oberflächenbereich besitzen können, ohne das vorstehend erwähnte Methylen-Blau-Absorptionsvermögen oder das BET-Kriterium zu überschreiten oder wesentlich zu überschreiten. Oxidieren bedeutet in diesem Falle das Ruinieren von sonst geeigneten kohlenstoffhaltigen Wirtmaterialien. Ferner ist mit Oxidieren das feine Abstimmen der Eigenschaften der Wirtmaterialien gemeint, so daß der elektrolytzugängliche Oberflächenbereich des Wirtmaterials nicht in angemessener Weise durch die vorstehend erwähnten Schätzverfahren unterschieden werden kann. Eine derartige Oxidation führt zur Bildung von Oberflächenoxiden, die durch Pyrolyse bei hoher Temperatur (d. h. 1.000°C) unter Inertgas nachfolgend entfernt werden können. Unter diesen Umständen kann ein Gewichtsverlust von 5% oder mehr anzeigen, daß ein Wirtmaterial durch Oxidation ruiniert wurde. Im Gegensatz dazu kann ein Gewichtsverlust von weniger als etwa 5% nach dem Oxidieren ein geeignetes kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial anzeigen. Dies wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen demonstriert.

Wie dem Fachmann bekannt ist, können die Kapazitätswerte von kohlenstoffhaltigen Lithiumeinsatzverbindungen in Abhängigkeit von der Auswahl des verwendeten nicht wäßrigen Elektrolytes variieren. Eine bestimmte Wahl kann immer zu großen Werten irreversibler Kapazität führen. Ein Lösungsmittelgemisch, von dem bekannt ist, daß es mit niedrigen irreversiblen Kapazitäten verbunden ist, umfaßt Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat. Auf diesem Lösungsmittelgemisch basierende Elektrolyten können geeignet sein, um den elektrolytzugänglichen Oberflächenbereich auszuwerten.

Es können verschiedene Vorläufer pyrolysiert werden, um den vorstehend erwähnten Typ von kohlenstoffhaltigen Wirtmaterialien zur Verfügung zu stellen, die eine hohe reversible Kapazität für den Alkalimetalleinsatz besitzen. Bestimmte Epoxidharze, Phenolharze, Kohlenhydrate und/oder Kohlenhydrat enthaltende Verbindungen sind alle geeignete Vorläufer. Geeignete Vorläufer umfassen solche, die bei Pyrolyse bei Temperaturen über

etwa 700°C nicht in einem solchen Ausmaß graphitieren, daß der empirische Parameter R, ermittelt aus dem Röntgenbeugungsdiagramm, etwa 2,2 übersteigt.

Der hier verwendete Begriff "Epoxidharz" bezieht sich auf die Gruppe von duroplastischen Harzen, die auf der Reaktivität der Epoxidgruppe basieren (gemäß der Definition in "The Condensed Chemical Dictionary", 9. Ausgabe, Van Nostrand Reinhold, 1977). Übliche Mitglieder dieser Gruppe sind Epoxidharze auf Bisphenol A-Basis und Epoxid-Novolac-Harze. Diese sind besonders geeignete Epoxidharze, da sie bei der Pyrolyse über 700°C praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien bilden, die beim Einsetzen oder bei der Extraktion von Lithium keine signifikante Spannungshysterese aufweisen. Bei der Pyrolyse bei solchen Temperaturen, daß R unter 2,2 liegt, weisen diese Wirtmaterialien sehr hohe spezifische Kapazitäten für Lithium auf. Die spezifische Kapazität für Lithium nimmt zu, wenn R abfällt. Somit werden kleinere Werte von R allgemein bevorzugt. Dies ist in den nachfolgenden Epoxidharzvorläuferbeispielen verdeutlicht, bei denen R vorzugsweise geringer als etwa 2 und am bevorzugtesten geringer als etwa 1,5 ist.

Phenolharze können ebenfalls geeignete Vorläufer sein und können gegenüber Epoxidharzen für diesen Anwendungsfall bestimmte Vorteile bieten. Die Pyrolyse von Epoxid-Novolac-Harzen (d. h. DEN 438, Warenzeichen von DOW) führt zu Produktausbeuten nahe 30%. Es ist jedoch gut bekannt, daß Phenolharze (oder Phenol-Formaldehyd-Harze) auch pyrolysiert werden können, um Hartkohlenstoffe mit hoher Ausbeute zu liefern (beispielsweise erwähnt in E. Fitzer et al., Carbon 7, 643 (1969)). Da das erstgenannte Material etwa 5 \$ pro Pfund kosten kann gegenüber etwa 1 \$ pro Pfund für das letztgenannte Material (zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Anmeldung), kann für die Phenolharzvorläufer ein Kostenvorteil erwartet werden.

Geeignete Phenolharz-Vorläufer umfassen die des Novolac- oder Resoltyps. Auf der Basis der nachfolgenden Phenolharz-Vorläuferbeispiele erscheint es vorteilhaft, diese Vorläufer bei Temperaturen über etwa 800°C zu pyrolysieren, um praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien zu erhalten, die beim Einsetzen oder bei der Extraktion von Lithium keine wesentliche Spannungshysterese erfahren und die darüber hinaus durch niedrige H/C-Atomverhältnisse gekennzeichnet sind. Kleinere Werte von R erscheinen vorteilhaft, wie aus den Beispielen hervorgeht, bei denen R vorzugsweise geringer ist als etwa 1,6.

Das McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, McGraw-Hill, Inc. New York definiert ein Kohlenhydrat als eine Verbindung aus der Gruppe von organischen Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, einschließlich Zucker, Stärke und Zellulose. Die Kohlenhydratvorläufer der Erfindung betreffen sämtliche Kohlenhydrate, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Die Zucker können Monosaccharide (einfache Zucker), Disaccharide (komplexere Zucker, einschließlich Sucrose, dem üblichen Tafelzucker) und Polysaccharide, die die gesamte Stärke- und Zellulosefamilie einschließen, umfassen. Stärke ist ein Polymer von α -D-Glukose, während Zellulose ein Polymer von β -D-Glukose ist. Die Glukoseringe in Zellulose besitzen eine unterschiedliche relative Orientierung als in Stärke. Isomere oder Verbindungen mit derartigen Orientierungsunterschieden können sich in biochemischen Prozessen radikal unterschiedlich verhalten. In anorganischen Prozessen spielen derartige Unterschiede jedoch keine Rolle. Beispielsweise sind die physikalischen Eigenschaften und das elektrochemische Verhalten von Einsatzverbindungen, die durch Pyrolyse von unterschiedlichen Isomeren hergestellt wurden, wahrscheinlich gleich.

Die Verwendung von Kohlenhydraten als Vorläufer bietet gewisse Vorteile gegenüber Epoxidharz- und/oder Phenolharz-Vorläuferoptionen. Während Phenolharze im Vergleich zu Epoxidharzen relativ billig sein und zu höheren Ausbeuten führen können, wenn sie pyrolysiert werden (bei 60%), werden durch den Pyrolyseprozeß beträchtliche Mengen an Teerresten erzeugt, die schwierig zu beseitigen sind und krebserregend sein können.

Natürlich vorkommende Kohlenhydrate sind attraktive Vorläufer, da sie zahlreiche und relativ billig sind. Beispielsweise kann Eichenholz (das vorherrschend aus Zellulose besteht) etwa 0,08 \$ pro Pfund kosten. Selbst bei einer Pyrolyseausbeute von nur 20% kann dies zu Produktkosten führen, die etwa fünfmal geringer sind als die entsprechenden Kosten für ein von Phenolharz abgeleitetes Produkt. Darüber hinaus können Kohlenhydratvorläufer zu einem Produkt mit einer hohen Abzugsdichte (tap density) führen, die für eine hohe volumetrische Energiedichte in Lithiumionen-Batterien benötigt wird. Schließlich können Kohlenhydratvorläufer zu einem geringeren Anteil an Teerresten pro Gramm hergestelltem Kohlenstoff als Phenolharzvorläufer führen.

Es wurde festgestellt, daß durch das Pyrolysieren von geeigneten Kohlenhydratvorläufern und Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufern über 800°C praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien erhalten werden können, die niedrige H/C-Atomverhältnisse ($< 0,1$) besitzen. Darüber hinaus ergeben sich durch eine Pyrolyse bei solchen Temperaturen, daß R unter 2,2 liegt, Wirtmaterialien mit sehr hohen spezifischen Kapazitäten für Lithium. Die spezifische Kapazität für Lithium steigt an, wenn R abnimmt. Wie in den nachfolgenden Kohlenhydratvorläuferbeispielen gezeigt ist, können Pyrolyseprodukte mit R-Werten geringer als etwa 2 hergestellt werden, die große reversible Kapazitäten besitzen. Diese Produkte können auch Methylen-Blau-Absorptionswerte von weniger als 4 μMol pro g und BET-Werte von weniger als 300 m^2/g besitzen und weisen keine großen irreversiblen Kapazitäten und keine wesentliche Spannungshysterese beim Einsetzen oder der Extraktion von Lithium auf. Abzugsdichten von 0,7 g/ml können ebenfalls erreicht werden.

Unabhängig vom verwendeten Vorläufer bzw. den verwendeten Vorläufern sollte die Pyrolyse unter einer kontrollierten Atmosphäre durchgeführt werden, um die Bildung von unerwünschten Oxiden von Kohlenstoff zu verhindern. Ein geeignetes Reaktionssystem kann aus einer Reaktionsröhre (beispielsweise aus Quarz) bestehen, die in einem herkömmlichen Röhrenofen installiert ist, wobei die Röhre abgedichtete Einlaß- und Auslaßanschlüsse besitzt, um die darin befindliche Atmosphäre zu kontrollieren. Der Vorläufer bzw. die Vorläufer können auf diese Weise in der Reaktionsröhre unter einem Inertgasstrom oder sogar unter reduzierten oder erhöhtem Druck pyrolysiert werden.

Der elektrolytzugängliche Oberflächenbereich des pyrolysierten Produktes sollte relativ gering sein. Allgemein ist es daher wünschenswert, den Vorläufer während der Pyrolyse zu oxidieren, da dies zu einem Anstieg in diesem Bereich führt. Da die Nebenproduktgase der Pyrolyse unerwünschte Oxidationsgase umfassen, ist es

wünschenswert, diese rasch zu entfernen.

Das Führen der Ofentemperatur relativ rasch auf die Pyrolysetemperatur und das Minimieren der Pyrolysezeitdauer können ebenfalls wünschenswert sein, um die Graphitierung des Produktes zu minimieren. Im Falle von Epoxidharz- oder Phenolharzvorläufern sollten beide Materialien idealerweise beträchtlich pyrolysieren und nicht nur einfach verdampfen, um gute Produktausbeuten sicherzustellen. Dies muß bei der Auswahl von bevorzugten Vorläufern beachtet werden. Es kann daher vorteilhaft sein, die Vorläufer vor der Pyrolyse auszuhärten oder zu vernetzen. Das Ausmaß einer derartigen Aushärtung kann eine signifikante Variable darstellen, die die gewünschten Endeigenschaften der pyrolysierten Vorläufer beeinflusst. Es kann daher vorteilhaft sein, den Einbau von Halteperioden bei diversen Temperaturen als Teil der Wärmebehandlung in Betracht zu ziehen. Beispielsweise kann ein Halten auf einer niedrigen Temperatur durchgeführt werden, um den Vorläufer bzw. die Vorläufer vor einer letzten Erhitzung auf die Pyrolysetemperatur auszuhärten. Alternativ dazu kann der Aufheizgrad variiert werden, um das Ausmaß der Aushärtung vor der Pyrolyse zu steuern.

Im Falle von Kohlenhydratvorläufern kann es vorteilhaft sein, das Kohlenhydrat vor der Pyrolyse bei einer niedrigen Temperatur zu präkarbonisieren. Dies kann man beispielsweise durch Waschen des Kohlenhydrates mit einer starken Säure, die danach weggespült wird, durchführen.

Das vorstehend erwähnte Produkt besitzt im Herstellzustand kein eingesetztes Alkalimetall. Alkalimetallatome, insbesondere Li, können jedoch danach über herkömmliche chemische oder elektrochemische Mittel (beispielsweise in einer Lithium- oder Lithiumionen-Batterie) eingesetzt werden.

Normalerweise werden pulverisierte Formen von derartigen Verbindungen für Elektrodenanwendungsfälle eingesetzt, so daß üblicherweise ein Mahlen des pyrolysierten Produktes erforderlich ist. Eine Vielzahl von Ausführungsformen, insbesondere von verschiedenartigen Batteriekonfigurationen, ist möglich unter Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Elektrodenmaterials. Miniaturlaborbatterien, die eine Lithiummetallanode verwenden, sind in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen beschrieben. Eine bevorzugte Konstruktion für ein Produkt vom Lithiumionen-Typ ist jedoch eine herkömmliche spiralförmig gewickelte Batterie mit dem in Fig. 2 dargestellten Querschnitt. Eine Jelly-Rolle 4 wird durch Wickeln einer Kathodenfolie 1, einer Anodenfolie 2 und von zwei mikroporösen Polyolefinlagen 3, die als Separatoren wirken, hergestellt.

Die Kathodenfolien werden erzeugt, indem ein Gemisch aus einem geeigneten pulverisierten (typischerweise mit einer Größe von etwa 10 µm) Kathodenmaterial, beispielsweise einem lithiierten Übergangsmetalloxid, möglicherweise einem anderen pulverisierten Kathodenmaterial, falls gewünscht, einem Bindemittel und einem leitenden Verdünnungsmittel auf eine dünne Aluminiumfolie aufgebracht wird. Typischerweise beinhaltet das Aufbringungsverfahren zuerst das Lösen des Bindemittels in einem geeigneten flüssigen Träger. Unter Verwendung dieser Lösung und der anderen pulverisierten Feststoffkomponenten wird danach ein Schlamm hergestellt. Der Schlamm wird dann gleichmäßig auf die Substratfolie beschichtet. Danach wird das Trägerlösungsmittel abgedampft. Oft werden beide Seiten des Aluminiumfoliensubstrates auf diese Weise beschichtet, wonach die Kathodenfolie kalandriert wird.

Die Anodenfolien werden in entsprechender Weise hergestellt, mit der Ausnahme, daß eine pulverisierte (ebenfalls typischerweise mit einer Größe von etwa 10 µm) kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung der Erfindung anstelle des Kathodenmaterials und eine dünne Kupferfolie üblicherweise anstelle von Aluminium verwendet wird. Die Anodenfolien sind typischerweise geringfügig breiter als die Kathodenfolien, um sicherzustellen, daß immer eine Anodenfolie gegenüber einer Kathodenfolie liegt.

Die Rolle 4 wird in einen herkömmlichen Batteriemantel 10 eingesetzt. Ein Kopf 11 und eine Dichtung 12 werden zur Abdichtung der Batterie 15 verwendet. Falls gewünscht, kann der Kopf Sicherheitsvorrichtungen enthalten. Es kann eine kombinierte Sicherheitsentlüftungs- und druckbetätigte Trennvorrichtung Verwendung finden. Fig. 2 zeigt eine derartige Kombination, die im einzelnen in der kanadischen Patentanmeldung 2 099 657 von Alexander H. Rivers-Bowerman, "Electrochemical Cell and Method of Manufacturing Same" vom 25. Juni 1993 beschrieben ist. Ferner kann in den Kopf eine Vorrichtung für einen positiven Wärmekoeffizienten (PTC) eingebaut werden, um das Kurzschlußstromführungsvermögen der Batterie zu begrenzen. Die Außenfläche des Kopfes 11 wird hierbei als positive Klemme verwendet, während die Außenfläche des Batteriemantels 10 als negative Klemme dient.

Geeignete Kathodenfahnen 6 und Anodenfahnen 7-Anschlüsse werden hergestellt, um die inneren Elektroden mit den äußeren Klemmen zu verbinden. Geeignete Isolationsstücke 8 und 9 können eingesetzt werden, um die Möglichkeit von inneren Kurzschlüssen zu verhindern. Vor dem Verbördeln des Kopfes 11 mit dem Mantel 10 zur Abdichtung der Batterie wird Elektrolyt 5 hinzugefügt, um die Porenräume in der Rolle 4 aufzufüllen.

Dem Fachmann ist klar, daß die Arten und Mengen der verwendeten Materialien auf der Basis der Materialeigenschaften und der gewünschten Betriebsverhaltens- und Sicherheitserfordernisse ausgewählt werden müssen. Die in den nachfolgenden Beispielen hergestellten Verbindungen können eine etwas erhöhte irreversible Kapazität für Lithium zusammen mit einer erhöhten reversiblen Kapazität gegenüber denen von vielen typischen handelsüblichen kohlenstoffhaltigen Anodenmaterialien besitzen. Auch die höchste Abzugsdichte (tap density) der Verbindungen der Beispiele ist noch etwas geringer als die von typischen handelsüblichen Anodenmaterialien. Dies muß bei der Ausgestaltung der Batterie berücksichtigt werden. Allgemein gesagt ist ein elektrischer Konditionierungsschritt, der mindestens das erste Wiederaufladen der Batterie umfaßt, Teil des Zusammenbauprozesses. Die Festlegung eines geeigneten Konditionierungsschrittes zusammen mit dem Einstellen der Betriebsparameter der Batterie (d. h. Spannung, Strom und Temperaturgrenzen) wird von dem auf diesem Gebiet tätigen Fachmann gefordert.

Es sind auch andere Konfigurationen oder Komponenten für die erfindungsgemäß ausgebildeten Batterien möglich (d. h. ein prismatisches Format). Eine Miniaturausführungsform, d. h. eine Zelle in Form einer Münze, ist ebenfalls möglich. Die allgemeine Konstruktion von derartigen Zellen ist in den nachfolgenden Labormünzellausführungsbeispielen erläutert.

Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, offerieren die Erfinder die nachfolgende Diskussion in bezug auf diese Art von hartem kohlenstoffhaltigen Wirtmaterial, um zu erläutern, wie strukturelle Eigenschaften zu den elektrochemischen Eigenschaften in Beziehung stehen und welche strukturellen Eigenschaften für elektro-mechanische Anwendungsfälle wünschenswert sind. Aus Einfachheitsgründen ist die nachfolgende Diskussion auf Lithiumeinsatzverbindungen gerichtet. Die entsprechenden Kommentierungen treffen auch jedoch für andere Alkalimetalle zu.

Das Vorhandensein von beträchtlichen Wasserstoffmengen in kohlenstoffhaltigen Materialien des Standes der Technik, die durch Pyrolyse bei niedrigen Temperaturen (zwischen 550°C und 750°C) hergestellt wurden, steht mit einer sehr hohen spezifischen Kapazität, jedoch auch mit einer großen Hysterese zwischen der Einsetz- und Extraktionsspannung in Korrelation. Diese Effekte bewirken eine Bindung zwischen dem eingesetzten Lithium und dem Wasserstoff.

Harte kohlenstoffhaltige Materialien, die wenig Wasserstoff enthalten, können jedoch spezifische Kapazitäten besitzen, die die von Graphit übersteigen. Die Graphinlagen in den Vorläufern für diese harten kohlenstoffhaltigen Materialien sind vernetzt, wodurch das geordnete Stapeln von Schichten in der Graphitstruktur verhindert wird, wenn die Vorläufer pyrolysiert werden. Wenn schlecht gestapelte Graphinschichten vorhanden sind, kann es möglich sein, Lithium an die Oberflächen einer jeden Seite der Schichten zu adsorbieren. Diese Oberflächen sind in den Kohlenstoffpartikeln im atomaren Maßstab vorhanden. In Graphit sind die Schichten gut parallel gestapelt, und es ist die Einlagerung von Lithium bei einer Zusammensetzung von LiC_6 möglich (entsprechend etwa 370 mAh/g und einer eingelagerten Schicht von Lithium pro Graphinlage). In Materialien mit schlecht gestapelten Schichten können möglicherweise ungeteilte Lithiumschichten auf jeder Seite der Graphinlagen gefunden werden, was zu Zusammensetzungen bis nahezu Li_2C_6 (entsprechend etwa 740 mAh/g) führt. Somit kann die Zahl der Einzelschichtgraphinlagen im kohlenstoffhaltigen Material in bezug auf die spezifische Kapazität von Bedeutung sein.

Informationen über die durchschnittliche Zahl N von gestapelten Graphinlagen in einem Kohlenstoff zwischen wesentlichen Stapelfehlern können durch Röntgenbeugung erhalten werden. Diese Zahl N multipliziert mit dem durchschnittlichen Schichtabstand wird üblicherweise mit L_c bezeichnet. Es kann daher wünschenswert sein, kohlenstoffhaltige Materialien mit einem Wert von N von etwa 1 und mit einem sehr kleinen Wert L_c (d. h. weniger als etwa 5 Å) herzustellen. Der {002} Bragg-Pik, gemessen in einem Pulverröntgenbeugungsexperiment, wird normalerweise zur Bestimmung von L_c und N verwendet. Für $N = 1$, ist kein {002} Pik vorhanden, da es keine gestapelten parallelen Graphinschichten gibt, um Interferenzen zu erzeugen (eine derartige Kohlenstoffprobe kann man sich so vorstellen, daß sie einzelne Graphinlagen aufweist, die wie in einem "Kartenhaus" angeordnet sind). Wenn N ansteigt (Beginn des Stapelns des Kartendecks), steigt der {002} Pik in der Höhe an und nimmt in der Breite ab. Gleichzeitig nimmt der Hintergrund an der Seite des Piks mit geringem Winkel ab, wenn N ansteigt. Hier wird der empirische Parameter R verwendet, um solche Strukturen zu beschreiben. Er kann benutzt werden, um die Stapelreihenfolge in sehr ungeordneten Materialien zu unterscheiden. Materialien, die sehr geringe R-Werte (von etwa 1) besitzen, haben N Werte nahe 1. Materialien, bei denen R bei 5 liegt, besitzen einen wesentlich größeren N-Wert, der möglicherweise etwa 10 beträgt. Somit können Anstiege des R-Wertes als Anstiege des durchschnittlichen N-Wertes in der Probe interpretiert werden.

Diese "Kartenhausstruktur" von derartigen ungeordneten Kohlenstoffmaterialien impliziert das Vorhandensein von signifikanten Leerstellen oder Poren in der Struktur. Man geht davon aus, daß die Porenzahl, Größe und Form (insbesondere der Öffnungen) in Relation zur Fähigkeit der Einzelschichtlagen zur Absorption von Lithium auf beiden Seiten steht und darüber hinaus eine Einwirkung auf den elektrolytzugänglichen Oberflächenbereich hat. Beispielsweise impliziert eine relativ große Zahl von Einzelschichtlagen das Vorhandensein einer relativ großen Zahl von "Poren" zwischen den Lagen. Die bevorzugte Porengröße ist groß genug, um eine Adsorption von Lithium auf beiden Seiten zu ermöglichen, jedoch nicht, um einen Zugang für nicht wäßrigen Elektrolyt zu ermöglichen (Größe im Nanometer-Maßstab).

Die Poren können flaschenförmig ausgebildet sein und Halsöffnungen besitzen, die klein genug sind, um Elektrolyt vom Inneren auszuschließen. Die gleichen Poren können jedoch einen Innenraum besitzen, der groß genug ist, um Elektrolyt in einfacher Weise aufzunehmen. Proben, die zahlreiche derartige flaschenförmige Poren besitzen, können daher entweder relativ große oder relativ kleine Oberflächenbereiche aufweisen, was von der Art der Messung abhängig ist. Wenn beispielsweise die Porenöffnung groß genug ist, um Stickstoff zuzulassen, jedoch nicht Methylen Blau, kann der Stickstoff an den inneren Porenflächen adsorbiert werden, während dies bei Methylen Blau nicht der Fall ist. Zusätzlich können geringfügige Unterschiede in der Größe der Porenöffnungen zu dramatisch verschiedenen elektrochemischen Ergebnissen führen. Eine Probe kann einen enorm großen inneren Porenflächenbereich ($> 300 \text{ m}^2/\text{g}$), ermittelt über BET, besitzen, der für die größeren Methylen Blau-Moleküle unzugänglich ist. Wenn die wirksame Größe des nicht wäßrigen Elektrolytes zwischen der von Stickstoff und Methylen Blau liegt, kann eine derartige Probe entweder einen enorm großen oder einen vernachlässigbar kleinen elektrolytzugänglichen Oberflächenbereich besitzen, was von geringfügigen Unterschieden in der Größe der Porenöffnungen abhängig ist.

Ein mögliches Mittel zum allmählichen Erhöhen der Porengröße und von deren Öffnungen besteht darin, geringe Mengen durch Erhitzen der Proben in einer sauerstoffenthaltenden Atmosphäre wegzubrennen (ältere Untersuchungen an aktivem Kohlenstoff (J. S. Mattson et al, Activated Carbon, Marcel Dekker Inc. NY, 1971 und F. Rodriguez-Reinoso et al, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 21, herausgegeben von P. A. Thrower, Seite 1) haben gezeigt, daß sowohl die Größen als auch die Formen von Poren durch physikalische und chemische Aktivierungsprozesse manipuliert werden können. Es ist jedoch festzustellen, daß die meisten aktivierten Kohlenstoffe keine akzeptablen Wirtmaterialien für den elektrochemischen Lithiumeinsatz bilden, da die Poren zu groß sind (im Mikrometermaßstab). Somit kann das Oxidieren eine Möglichkeit zum inkrementellen Erhöhen des inneren Porenflächenbereiches und der kritischen Größe der Porenöffnungen darstellen. Einige

Ergebnisse, die sich auf diesen Gegenstand beziehen, sind in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen aufgezeigt und erläutert.

Die Röntgenstrahlstreuung bei geringem Winkel wurde in großem Umfang für die Untersuchungen der Porenstruktur in kohlenstoffhaltigen Materialien ausgewertet (siehe beispielsweise H. Peterlik et al., Carbon, 32 (1994), Seite 939). Das Vorhandensein einer beträchtlichen Zahl von Mikroporen führt zu einer beträchtlichen Streuung der Röntgenstrahlen bei geringem Winkel. Somit ist davon auszugehen, daß die kohlenstoffhaltigen Wirtmaterialien der Erfindung eine derartige Streuung aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigt das Fehlen einer solchen Streuung das Fehlen von Mikroporen an (wie in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen gezeigt). Poren können geschlossen sein (d. h. keine Öffnungen besitzen), und Materialien, die derartige Poren enthalten, zeigen immer noch eine beträchtliche Röntgenstrahlstreuung. Man kann somit davon ausgehen, daß kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien ein größeres Porenvolumen, geringere R-Werte und eine geringere Streuung bei kleinem Winkel besitzen, jedoch trotzdem eine geringere Lithiumkapazität und eine geringere irreversible Kapazität aufweisen als ein vergleichbares Wirtmaterial, wenn viele Poren geschlossen sind.

Die Guinier-Theorie und Formeln (in A. Guinier, Smallangle scattering of X-rays, Wiley and Sons, NY, 1955) können Verwendung finden, um die Porengrößen aus der Streuintensität bei kleinem Winkel zu ermitteln, wenn man homogene sphärische Porengrößen und willkürlich angeordnete Poren voraussetzt. Der Radius R_g der Poren steht wie folgt in Beziehung zum Gyrationradius R_g :

$$R_g = (3/5)^{1/2} R_s$$

Die Intensität I_q beim Wellenvektor q verhält sich zum Gyrationradius wie folgt:

$$I_q \propto NV^2 \exp(-q^2 R_g^2/3)$$

wobei N die Zahl der Poren und V ihr Volumen sind. Diese Theorie sagt somit eine Beziehung zwischen $\ln(I_q)$ und q^2 voraus, die einer Geraden entspricht. Obwohl die vorstehend erwähnten Annahmen nicht generell zutreffen, wurde eine derartige lineare Beziehung auch im Fall der nachfolgenden Ausführungsbeispiele der Erfindung beobachtet. Das bedeutet, daß diese Ausführungsbeispiele Poren von etwa gleichmäßiger Größe besitzen. Allgemein gesagt, gleichmäßige Porengrößen werden bevorzugt, da Größen des kleinen Extrems (d. h. im Bereich der normalen interatomischen Distanzen) weniger zur reversiblen Alkalimetallkapazität beitragen, während Größen der größeren Extreme (d. h. $> 30 \text{ \AA}$) gegenüber Elektrolyt besser zugänglich sind, was zu einer irreversiblen Kapazität führt (wie in einem nachfolgenden Ausführungsbeispiel verdeutlicht).

A. Mabuchi et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 142, Nr. 4, April 1995 zeigen Radien von Gyrationswerten, die von Streudaten für kleine Winkel für Mesokarbon-Mikrokugeln, die eine beträchtliche Menge Wasserstoff enthalten, abgeleitet wurden. Die effektiven Porengrößen sind relativ sehr groß (R_g von etwa 37 \AA und mehr), und die Verbindungen besitzen eine signifikante Hysterese in ihrer Spannungs-kurve beim Einsetzen/Extrahieren von Lithium.

Die folgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung von bestimmten Aspekten der Erfindung, stellen jedoch in keiner Weise irgendeine Beschränkung dar.

Allgemein wurden kohlenstoffhaltige Materialien aus Kohlenwasserstoff- oder Polymer-Vorläufern durch Pyrolyse unter Inertgas hergestellt. Wenn nicht anders angedeutet, wurden abgewogene Mengen der Vorläufer direkt in Aluminiumoxidschiffchen eingegeben und in ein Ofenrohr aus rostfreiem Stahl oder Quarz eingesetzt. Das Rohr wurde mit Inertgas über etwa 30 Minuten gespült und dann in einen Röhrenofen eingesetzt. Die Ofen- und somit die Proben-temperatur wurde auf die endgültige Pyrolysetemperatur angehoben und auf dieser eine Stunde lang gehalten. Die Aufheizrate wurde in einigen Fällen als wesentlich angesehen. In diesen Fällen wurde die Aufheizrate unter Verwendung einer programmierbaren Temperatursteuereinheit sorgfältig gesteuert.

Pulverröntgenbeugungsverfahren wurden angewendet, um die Proben zu charakterisieren, wobei ein Diffraktometer vom Typ Seimens D5000 verwendet wurde, das mit einer Kupfertarget-Röntgenröhre und einem Monochromator für die gebeugten Strahlen ausgerüstet war. Das Diffraktometer arbeitet nach der Bragg-Brentano-Pseudofokussiergeometrie. Die Proben wurden hergestellt, indem ein 2 mm tiefer Schacht in einem Block aus rostfreiem Stahl mit Pulver gefüllt und die Oberfläche geglättet wurde. Die verwendeten Schlitze wurden so ausgewählt, daß keiner der Röntgenstrahlen in einem Streuwinkelbereich von 10° bis 35° an der Probe vorbeilief. Die Schlitzbreite wurde während der Messung fixiert. Hierdurch wurde die Reproduzierbarkeit der Meßwerte von R sichergestellt (in bestimmten Beispielen wurde R etwas anders ermittelt als vorstehend erwähnt. In den erfindungsgemäßen Beispielen, die die Epoxidharz- und Phenolvorläufer betreffen, in den Beispielen 1 und 2 des Standes der Technik und dem Ausführungsbeispiel Aktivkohle wurde die Lage des $\{002\}$ Piks als die des Piks einschließlich des Hintergrunds genommen, anstelle den Hintergrund auszuschließen. Die Auswirkungen hiervon auf die ermittelten Werte von R ist für sämtliche praktische Zwecke gering und in den nachfolgenden Beispielen vernachlässigbar).

Wo angedeutet, wurden Röntgenstreudaten unter kleinem Winkel unter Einsatz des vorstehend beschriebenen Diffraktometers, das in Transmissionsgeometrie arbeitete, gesammelt. Die Proben wurden hergestellt, indem ein rechteckiger Rahmen, der Kaptonfenster aufwies, mit Pulver gefüllt wurde. Die hergestellten Proben waren etwa 1,5 mm dick. Die Einfall-, Antistreu- und Aufnahmeschlitze wurden alle auf ihre Minimalwerte von $0,1^\circ$, $0,1^\circ$ und $0,1 \text{ mm}$ eingestellt. In dieser Ausgestaltung konnten minimale Streuwinkel von etwa $0,5^\circ$ erreicht werden, was einem Wellenvektor q von etwa $0,035 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Die Streuintensität bei $2\theta = 1^\circ$ wurde gemessen und durch die Probenmasse geteilt, um ein Relativmaß in bezug auf die Zahl der Poren \times Volumen² in den Proben zu erhalten. Dieser Wert wurde mit I_1 bezeichnet. Der Wert R_g wurde ermittelt, indem Geraden an die Streudaten bei kleinem Winkel angepaßt wurden, die als $\ln(\text{Intensität})$ in Abhängigkeit von q^2 und der

vorstehend erwähnten Formel dargestellt wurden.

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Proben wurde ermittelt, wobei ein Standard CHN-Analysegerät (Gaschromatographieanalyse nach Verbrennung der Proben in Luft) eingesetzt wurde. Die auf diese Weise ermittelten Gewichtsprozent besaßen eine Standardabweichung von $\pm 0,3\%$. In jedem Fall war der Kohlenstoffgehalt größer als 90% des Probengewichtes, und der Wasserstoffgehalt war geringer als 3,3%. Das H/C-Atomverhältnis wurde geschätzt, indem das Verhältnis der Gewichtsprozent von Wasserstoff und Kohlenstoff genommen und mit 12 multipliziert wurde (im Massenverhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff). Der Stickstoffgehalt sämtlicher Proben war gering und wurde nicht immer wiedergegeben. Der Sauerstoffgehalt der Proben wurde nicht analysiert.

Wo angegeben, wurde das Absorptionsvermögen für Methylen Blau (MB) ermittelt, wobei eine Modifikation von herkömmlichen Verfahren eingesetzt wurde (wie bei dem vorstehend erwähnten Bezugsbeispiel Aktivkohle). Die Proben wurden vor dem Testen auf 130°C getrocknet. Bei den meisten der nachfolgenden Proben wurden etwa 0,1 g der Probe zusammen mit 1–2 ml einer 0,2%igen Lösung eines oberflächenaktiven Mittels (hergestellt unter Verwendung von Micro-Liquid Laboratory Cleaner (Warenzeichen) eines Standardlabor detergentens) und etwa 5 ml von entionisiertem Wasser in einen Kolben eingegeben. Dann wurde unter Verwendung einer 1,5 g/L Titrierlösung von hydriertem MB in einzelnen Schritten eine Titrierung durchgeführt. Es wurde eine Anfangsmenge an Lösung zugesetzt, wonach 5 Minuten lang heftig geschüttelt wurde (die Anfangsmenge war entweder ein Minimum von 0,1 ml oder 1,0 ml, in Abhängigkeit vom geschätzten Adsorptionsvermögen der Probe). Das entstandene Gemisch wurde dann visuell mit einer 0,4 mg/l Bezugslösung von MB verglichen. Wenn das Gemisch klarer war als die Bezugslösung, wurden weitere 1,0 ml der Titrierlösung zugesetzt und die Schritte wiederholt. Wenn das Gemisch nicht klarer als die Bezugslösung war, ließ man die Adsorption über ein Maximum von drei Tagen weiterlaufen. Wenn das Gemisch wiederum klarer wurde als die Bezugslösung, wurde das diskrete Titrieren fortgesetzt. Sonst wurde die Messung beendet, und das Adsorptionsvermögen wurde der Menge von MB gleichgesetzt, die unmittelbar vor der letzten schrittweisen Zugabe titriert wurde. Für die getesteten Proben wurde das titrierte MB in den 5 Minuten Intervallperioden titriert, mit Ausnahme der letzten wenigen schrittweisen Zugaben. Bei den Kohlenhydratvorläuferbeispielen und den dargestellten Beispielen in bezug auf Abbrennen und Streuung bei kleinem Winkel war das Verfahren das gleiche, mit der Ausnahme, daß eine 1 mM Methylen Blau Titrierlösung verwendet wurde und die schrittweise zugegebenen Mengen keine konstante Größe besaßen.

Anfangs wurden herkömmliche BET-Verfahren ausprobiert, um den Oberflächenbereich von einigen Hartkohlenstoffprodukten auf der Basis der Adsorption von Stickstoff zu ermitteln. Der Oberflächenbereich konnte jedoch auf diese Weise nicht zuverlässig bestimmt werden. Während der Analyse lief die Adsorption langsam über lange Zeitperioden (Stunden). Es schien so, daß die Proben einen beträchtlichen Oberflächenbereich besaßen, der für Stickstoff schwer, jedoch generell zugänglich war. Somit wurde die Zuverlässigkeit der gemäß herkömmlichen BET-Verfahren ermittelten Adsorptionswerte in Frage gestellt. Statt dessen wurde ein modifiziertes Verfahren verwendet. Hierbei wurden Einpunkt-BET-Oberflächenbereichsmessungen durchgeführt, wobei ein Oberflächenbereichsanalysator vom Typ Micromeritics Flowsorb 2300 eingesetzt wurde. Kohlenstoffproben wurden unter Inertgas über einige Stunden bei 140°C vor jeder Messung entgast. Die Adsorption von Stickstoff (30% Stickstoff in einem Heliumgemisch) bei 77°K der Proben ließ man einige Stunden fortlaufen. Die Adsorption wurde als beendet angesehen, als die thermische Leitfähigkeit des Gasstromes vor und nach der Probe gleich war, was identische Gaszusammensetzungen anzeigte. Die adsorbierte N_2 -Menge, die desorbierte, als die Probentemperatur auf Raumtemperatur erhöht wurde, wurde hiermit ermittelt. Zwei Messungen wurden für jede Probe durchgeführt, und die angegebenen Ergebnisse geben den Durchschnitt der beiden Desorptionen wieder. Die Messungen können normalerweise zufriedenstellend mit einer Genauigkeit innerhalb von $\pm 3\%$ dupliziert werden. Standardverfahren wurden dann eingesetzt, um die für N_2 -Moleküle zugängliche spezifische Oberfläche der Probe zu berechnen.

Wo angegeben, wurden Abzugsdichten (tap densities) unter Verwendung einer Quantachrome Dual Autotap-Vorrichtung gemessen. Die Proben wurden in einen abgestuften 10 ml Zylinder eingegeben und 500 Standard-taps ausgesetzt.

Laborbatteriezellen in Münzform wurden verwendet, um die elektrochemischen Eigenschaften der Proben, einschließlich der spezifischen Kapazität für Lithium, zu bestimmen. Diese wurden unter Verwendung einer herkömmlichen 2325 Hardware zusammengebaut, wobei der Zusammenbau in einem mit Argon gefüllten Kasten stattfand, wie von J. R. Dahn et al. in *Electrochimica Acta*, 38, 1179 (1993) beschrieben. Fig. 3 zeigt eine auseinandergezogene Ansicht dieser Batteriezelle vom Münztyp. Zu Analyse Zwecken wurden die Proben in diesen Batterien gegenüber einer Lithiummetallanode als Kathoden verwendet. Eine Kappe 21 aus rostfreiem Stahl und ein spezielles oxidationsfestes Gehäuse 30 umfaßten den Behälter und dienten ferner als negative und positive Klemme. Ein Dichtungsring 22 wurde als Dichtung verwendet und diente ferner zum Trennen der beiden Klemmen. Auf den aus der Lithiumanode 25, dem Separator 26 und der Probenkathode 27 bestehenden Stapel wurde mit Hilfe einer Federscheibe 23 aus Flußstahl und einer Scheibe 24 aus rostfreiem Stahl Druck aufgebracht. Die Federscheibe wurde so ausgewählt, daß ein Druck von etwa 15 bar nach dem Schließen der Batterie aufgebracht wurde. Eine 125 μm dicke Metallfolie wurde als Lithiumanode 25 eingesetzt. Ein mikroporöser Polypropylenfilm vom Typ Celgard 2502 wurde als Separator 26 verwendet. Der Elektrolyt 28 war eine Lösung von 1M LiPF_6 -Salz, gelöst in einem Lösungsmittelgemisch von Ethylencarbonat und Diethylcarbonat in einem Volumenverhältnis von 30/70.

Es wurden Probenkathoden 27 hergestellt, indem ein Gemisch der pulverisierten Probenverbindung mit Super S (Warenzeichen von Ensagri)-Kohlenstoffruß-Verdünnungsmittel (leitend) und Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Bindemittel (beide Bestandteile in Mengen von etwa 5 Gew.% vom Gewicht der Probe) gleichmäßig auf eine dünne Kupferfolie aufgebracht wurde. Die pulverisierte Probe und der Ruß wurden anfangs einer

Lösung von 20% PVDF in N-Methylpyrrolidinon (NMP) zugesetzt, um derart einen Schlamm zu bilden, daß 5% der endgültigen Elektrodenmasse von PVDF gebildet werden. Überschüssiges NMP wurde dann zugesetzt, bis der Schlamm eine glatte sirupartige Viskosität erreichte. Der Schlamm wurde dann auf kleine vorgewogene Stücke der Kupferfolie (Bereiche von etwa 1,5 cm²) verteilt, wobei ein Verteiler verwendet wurde, und das NMP wurde bei etwa 90°C in Luft abgedampft. Nachdem das Probenkathodenmaterial abgetrocknet war, wurde es zwischen flachen Platten bei einem Druck von etwa 25 bar komprimiert. Diese Elektroden wurden dann abgewogen, und das Gewicht der Folie, des PVDF und des Rußes wurden abgezogen, um die aktive Elektrodenmasse zu erhalten. Typische Elektroden besaßen eine Dicke von 100 µm und eine aktive Masse von 15 mg.

Hiernach wurden die Batteriezellen aus dem Kasten entnommen, auf 30 ± 1°C temperaturgeregt und dann aufgeladen und entladen, wobei Konstantstromzyklen mit einer Stromstabilität von ± 1% benutzt wurden. Es wurden Daten festgehalten, wann immer sich die Spannung der Zelle um mehr als 0,005 V änderte. Wenn nicht anders angedeutet, wurden die Stromstärken auf 18,5 mA/g an aktivem Material für die anfänglichen beiden Zyklen der Batterie eingestellt. Der Hauptteil der Entladungskapazität der Kohlenstoffe der Beispiele liegt sehr nahe am Potential von Lithium. Somit waren spezielle Testverfahren erforderlich, um die gesamte reversible Kapazität zu bestimmen. Die Batteriezellen wurden daher bei Konstantstrom für eine feste Zeitdauer entladen, die Zeit wurde so ausgewählt, daß die Batteriespannung unter 0 Volt (gegen Li) fällt und derart, daß eine galvanische Lithiumabscheidung auf der Kohlenstoffelektrode auftrat. Die galvanische Abscheidung von Lithium tritt nicht unmittelbar nach Abfall der Batteriespannung unter 0 Volt auf, da der endliche Konstantstrom eine Überspannung erzeugte. Die Abscheidung beginnt jedoch kurz darauf (üblicherweise bei -0,02 V) und ist durch einen Bereich gekennzeichnet, in dem die Spannung der Batterie geringfügig ansteigt, wenn einmal die Abscheidung begonnen hat, wonach ein konstanter oder nahezu konstanter Spannungsbereich folgt. Der Beginn der Lithiumabscheidung kann klar und einfach bestimmt werden, wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt. Die Abscheidung von Lithium auf der Kohlenstoffelektrode wurde einige Stunden fortgesetzt, wonach der Strom reversiert wurde. Zuerst wurde das abgeschiedene Lithium abgebeizt, wonach eingesetztes Lithium vom Kohlenstoff entfernt wurde. Die beiden Prozesse können leicht voneinander unterschieden werden, wenn die Aufladung gering ist (d. h. geringer als 37 mA/g an aktivem Material). Die reversible Kapazität wurde als Durchschnitt der zweiten Entladungs- und zweiten Ladungskapazität der Batterie berechnet, ausschließlich der Lithiumabscheidung und der Lithiumabbeizung. Die erste Entladungskapazität wurde für diese Berechnung nicht verwendet, da beim ersten Entladen irreversible Prozesse auftreten.

Beispiele des Standes der Technik

Beispiel 1 des Standes der Technik

Es wurden diverse Proben hergestellt, indem ein hitzehärtendes Polymer aus Furfurylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure, Oxalsäure oder Borsäure, wonach eine Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen bis auf 1.100°C folgte, gemäß den Verfahren der vorstehend erwähnten Veröffentlichung von A. Omaru erzeugt wurde. Die R-Werte sämtlicher Proben wurden in der vorstehend beschriebenen Weise ermittelt, wobei die Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1

Daten für die Proben des Beispiels 1 des Standes der Technik

Vorläufer	Polymerisiersäure	Pyrolyse- temperatur (°C)	R
Polyfurfurylalkohol	Phosphorsäure	600	2,30
Polyfurfurylalkohol	Phosphorsäure	1100	2,45
Polyfurfurylalkohol	Oxalsäure	900	2,56
Polyfurfurylalkohol	Phosphorsäure	1000	2,74
Polyfurfurylalkohol	Borsäure	900	4,9

Die Hartkohlenstoffproben mit hoher Kapazität des Standes der Technik besitzen somit R-Werte, die 2,2 überschreiten.

Beispiel 2 des Standes der Technik

KSRAW grade (Warenzeichen) -Petroleumpech wurde von der Firma Kureha Company of Japan beschafft,

um das Material des Standes der Technik nach Mabuchi et al. zu replizieren. Es wurde eine Reihe von Weichkohlenstoffproben hergestellt, indem das Pech bei Temperaturen zwischen 550°C und 950°C pyrolysiert wurde. Das H/C-Atomverhältnis für diese Reihe wurde in der vorstehend beschriebenen Weise bestimmt und ist in Fig. 4 wiedergegeben (ferner sind die H/C-Verhältnisse für erfindungsgemäße Proben, die von Epoxidharzvorläufern abgeleitet wurden, dargestellt). Das Röntgenbeugungsdiagramm in der Nachbarschaft des {002} Piks ist in Fig. 5 für einige dieser Proben zusammen mit dem Diagramm des Vorläufers dargestellt (Diagramme sind in Vertikalrichtung aus Klarheitsgründen um 2000 Zählungen versetzt worden). Die R-Werte und H/C-Daten für diese Reihe sind in Tabelle 2 gezeigt. Keine der Proben erfüllte beide Bedingungen $R < 2,2$ und $H/C < 0,1$.

Tabelle 2

Daten für die Proben des Beispiels 2 des Standes der Technik

	Pyrolysetemperatur (°C)	H/C	R
	550	0,38	2,67
	600	0,235	2,14
	700	0,183	2,33
	900	0,080	3,33

Unter Verwendung von einigen der vorstehend beschriebenen Proben wurden Laborbatteriezellen in Münzform hergestellt. Fig. 6b zeigt die Spannung in Abhängigkeit von der Kapazität für den zweiten Zyklus dieser Batterien (die Diagramme wurden in Fig. 6b aus Klarheitsgründen nacheinander um 0,05 V nach oben verschoben). Fig. 6a zeigt eine aufgeweitete Version der Fig. 6b in der Nähe von 0 V, um den Beginn der Lithiumplattierung und die Beendigung der Lithiumabbeizung (angedeutet durch Pfeile für die 550°C-Daten) während des Zyklus besser darstellen zu können (in Fig. 6a wurden die Daten nacheinander aus Klarheitsgründen um 0,1 V nach oben verschoben).

Jede der Proben, die bei 700°C oder weniger pyrolysiert wurden, zeigt eine maximale spezifische Kapazität (errechnet in der vorstehend beschriebenen Weise) von etwa 650 mAh/g. Die Proben, die über 700°C pyrolysiert wurden, besaßen eine wesentlich geringere Kapazität (bis herunter auf etwa 400 mAh/g für die Probe, die bei 900°C pyrolysiert wurde). In den Spannungsdiagrammen kann man eine beträchtliche Hysterese erkennen, insbesondere für die Proben, die bei den niedrigeren Temperaturen pyrolysiert wurden.

Die Kohlenstoffproben mit sehr hoher Kapazität des Standes der Technik verlieren offensichtlich ihre sehr hohen Kapazitätseigenschaften, wenn sie bei Temperaturen über etwa 700° pyrolysiert werden. Es gibt offensichtlich eine Korrelation zwischen einer größeren spezifischen Kapazität und einem größeren H/C-Verhältnis für diese Proben.

Ausführungsbeispiel in bezug auf Aktivkohle

M20E und M30 (Warenzeichen) grade Aktivkohle wurde von der Firma Spectracorp, MA, USA beschafft. Einige der Aktivkohleproben wurden, so wie sie waren, analysiert, während einige vor der Analyse bei 1.000°C pyrolysiert wurden. Ferner wurde Polyvinylidenfluorid (PVDF von der Firma Aldrich Chemical Company, USA) bei 1.000°C pyrolysiert. Für jede dieser Proben wurden die R, H/C-, CHN-Werte und spezifischen Kapazitätswerte in der vorstehend beschriebenen Weise ermittelt. Bei jeder Aktivkohlenprobe betrug R etwa 1,1, und das H/C-Atomverhältnis war sehr klein ($< 0,03$). Fig. 7 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm in der Nachbarschaft des {002} Piks für die M20E-Probe so wie sie war und nach der Pyrolyse auf 1.000°C. Bei der pyrolysierten PVDF-Probe betrug R etwa 1,3, und das H/C-Atomverhältnis war 0,053.

Die herkömmlichen BET-Oberflächenbereiche für alle diese Proben sind relativ hoch ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$). Auch das Adsorptionsvermögen für MB ist relativ hoch. Für die M20E- und M30-Aktivkohleproben, so wie sie waren, überstieg das MB-Adsorptionsvermögen 400 $\mu\text{Mol/g}$ (es wurde als überflüssig angesehen, die Titration fortzusetzen). Die pyrolysierte PVDF-Kohlenstoffprobe adsorbierte etwa 200 mMol von MB pro Gramm.

Sämtliche Proben wiesen hohe spezifische Kapazitäten auf, jedoch ebenfalls eine wesentliche Hysterese im Spannungsdiagramm und eine beträchtliche irreversible Kapazität bei der ersten Entladung. Beispielsweise zeigt Fig. 8 die Spannung in Abhängigkeit von der Kapazität für den zweiten Zyklus für eine Batterie, die M30 Aktivkohle enthielt, welche bei 1.000°C pyrolysiert worden war. Die spezifische Kapazität beträgt etwa 550 mAh/g, und es gibt eine beträchtliche Hysterese. Fig. 9 zeigt die Spannung in Abhängigkeit von der Kapazität beim ersten Zyklus für die gleiche Batterie, die M30 Aktivkohle enthielt, welche bei 1.000°C pyrolysiert worden war. Die erste Entladungskapazität ist enorm bei etwa 2.000 mAh/g, und es gibt eine beträchtliche irreversible Kapazität.

Dieses Beispiel zeigt, daß einige Hartkohlenstoffe, abgeleitet von anderen Vorläufern als denen der Erfindung, R-Werte $< 2,2$ und H/C-Werte $< 0,1$ aufweisen können, wenn sie bei Temperaturen über 700°C pyrolysiert

werden, und trotzdem nicht die Vorteile der Erfindung in bezug auf eine niedrige Hysterese und niedrige irreversible Kapazität aufweisen. Derartige Hartkohlenstoffe besitzen hohe BET-Oberflächenbereiche und ebenfalls relativ große Adsorptionskapazitäten für MB ($>4 \mu\text{Mol/g}$ Kohlenstoff).

Erfindungsgemäße Beispiele

5

Epoxidharzvorläufer

Epoxidharzbeispiel 1

10

Es wurde eine Reihe von Proben unter Verwendung von Dow 438 (Warenzeichen der Firma Dow Chemical Co., USA) Epoxid Novolac-Harz als Vorläufer hergestellt. Das Harz wurde normalerweise mit unterschiedlichen Mengen eines Phthalsäureanhydridhärters, der auf etwa 120°C in einen harten Kunststoffzustand ausgehärtet wurde, vermischt, bevor die Pyrolyse durchgeführt wurde. Die Pyrolyse wurde bei Temperaturen durchgeführt, die von 700°C bis 1.100°C variierten. Danach wurden die R-, H/C-, CHN-Werte und die spezifischen Kapazitäts-
werte von den meisten Proben der Reihe ermittelt, wie vorstehend beschrieben. Die Ströme wurden auf
7,4 mA/g, 18,5 mA/g oder 37 mA/g an aktivem Material eingestellt, je nach dem gewünschten Test. Die her-
kömmlichen BET- und MB-Adsorptionskapazitäten wurden ebenfalls für einige repräsentative Proben der
Reihe erhalten. Eine Zusammenfassung der hergestellten Proben mit diesen entsprechenden Werten ist in
Tabelle 3 gezeigt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Daten für die Proben des Epoxidharzbeispiels 1

Nr. Aufheiz- Pyrolyse- Gewichts- Gewichts- Gewichts- H/C BET MB R Spezifische
rate temperatur & Gewichts- Gewichts- Gewichts- % N (m²/g) (μMol Kapazität
(°C/min) (°C) Härter % C % H % C

I	20	700	23	93.3	1.3	<0.1	0.17	NA	NA	1.39	650
II	20	800	23	91.7	0.85	<0.1	0.11	NA	<4	1.43	610
III	20	900	23	93.4	0.52	<0.1	0.067	NA	NA	1.47	590
IV	20	1000	23	95.2	0.50	0.2	0.063	NA	NA	1.59	NA
V	1	1000	0	95.4	0.26	0.5	0.033	>152	<4	2.10	475
VI	1	1000	15	95.4	0.69	0.5	0.087	NA	NA	2.32	455,430
VII	10	1000	38	93.1	0.23	0.6	0.030	>217	<4	1.42	570
VIII	1	1000	15	95.8	0.41	0.4	0.051	NA	<4	1.90	430,440
IX	5	1100	15	97.3	0.20	0.2	0.025	NA	NA	2.92	280

(Wenn zwei Batterien für die spezifische Kapazität getestet wurden, sind beide Werte wiedergegeben).

Die Spannungs-Kapazitäts-Diagramme für Probe Nr. I, die bei 700°C pyrolysiert wurde, wurden mit denen der Pechprobe des Beispiels 2 des Standes der Technik, die bei der gleichen Temperatur pyrolysiert wurde, in Fig. 10 verglichen. Diese beiden Diagramme zeigen nahezu identisches Verhalten (obwohl bei der Batterie unter Verwendung von Probe Nr. I mehr Lithium plattiert wurde). Fig. 4 zeigt an, daß die beiden Proben in Fig. 10 nahezu das gleiche H/C-Verhältnis besitzen. Fig. 11 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme von den Proben I, II und III (versetzt um 1.600 Zählungen). Man kann erkennen, daß die Probe Nr. I einen wesentlich kleineren R-Wert besitzt als die entsprechende Pechprobe der Fig. 5. Es gibt sehr wenig gestapelte Graphinschichten in Probe Nr. I, wie durch den {002} Pik nachgewiesen wird, der lediglich eine Schulter vor dem Niedrigwinkelhintergrund ausmacht. Die Fig. 11 und 5 zeigen ferner, daß diese strukturellen Differenzen bei höheren Pyrolysetemperaturen verbleiben.

Die Fig. 12a und b zeigen die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für die Proben I, II, III und V (die Kurven sind um 0,05 und 0,1 V in den Fig. a und b versetzt dargestellt). Diese Proben besitzen alle einen R-Wert < 2,2. Die Probe I zeigt eine beträchtliche Hysterese in der Spannungskurve. Bei höheren Pyrolysetemperaturen wird die nahe 1,0 V während der Aufladung der Probe I erhaltliche Kapazität auf nahezu 0 V reduziert, so daß ein reversibler Zyklus bei etwa 900°C bis 1.000°C mit einer geringen Hysterese erhalten wird. Des weiteren wird die hohe spezifische Kapazität der Proben III und V bei Pyrolysetemperaturen von 900°C bis 1.000°C beibehalten, was im Gegensatz zu dem pyrolysierten Pech des Beispiels 2 des Standes der Technik steht.

Die Fig. 13a und 13b zeigen die Spannungs-Kapazitäts-Kurven für die Proben V, VI, VII und IX (die Kurven sind um 0,05 und 0,1 V in den Fig. a und b versetzt dargestellt). Diese Figuren zeigen ferner die Beziehung zwischen R und der spezifischen Kapazität für Proben, die bei 1.000°C bis 1.100°C pyrolysiert wurden. Wenn R ansteigt, nimmt die spezifische Kapazität ab. Fig. 14 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme in der Nachbarschaft des {002} Piks für die Proben der Fig. 13a und b. (Die Diagramme sind aus Klarheitsgründen nacheinander um 3.000 Zählungen nach oben versetzt worden). Fig. 15 zeigt eine zusammengefaßte Kurve der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit von R für die Proben III bis IX einschließlich, die alle zwischen 900°C und 1.100°C pyrolysiert wurden. Die Proben besaßen alle Spannungskurven mit einer geringen Hysterese und H/C-Werte < 0,1. Bei einem Anstieg von R nimmt die spezifische Kapazität ab.

Fig. 16 zeigt die erste Entladung und Aufladung der Laborbatterie unter Verwendung der Probe Nr. VII. Die Batterie zeigt eine erste Entladungskapazität von etwa 625 mAh/g und eine erste Wiederaufladepkapazität von etwa 465 mAh/g. Die irreversible Kapazität der Probe VII beträgt daher nur etwa 160 mAh/g, was in einem akzeptablen Bereich für praktische Lithiumionen-Batterien liegt. Der durch das herkömmliche BET-Verfahren für Probe VII gemessene Oberflächenbereich betrug 217 m²/g. Wenn dieser Bereich vollständig für Elektrolyt zugänglich wäre, würden derartige niedrige Werte für die irreversible Kapazität nicht erwartet werden (beispielsweise auf Basis der Offenbarung in der US-PS 50 28 500). Das MB-Adsorptionsvermögen ist jedoch relativ gering (< 5 µMol/g) hierfür und für sämtliche anderen getesteten erfindungsgemäßen Proben.

Die Einsatzverbindungen der Erfindung können daher sehr hohe spezifische Kapazitäten in Verbindung mit akzeptablen zugehörigen Spannungshysteresen und akzeptablen zugehörigen irreversiblen Kapazitäten besitzen.

Epoxidharzbeispiel 2

Unter Verwendung von Dow D.E.R. 667 (Warenzeichen der Firma Dow Chemical Co., USA) Bisphenol A Typ Epoxidharz als Vorläufer wurde eine Probe hergestellt. Bei dieser Herstellung wurde kein Härter verwendet. Die Pyrolyse wurde durchgeführt, indem zuerst zwei Stunden lang auf 250°C erhitzt wurde, wonach mit 30°C/min auf 800°C aufgeheizt wurde. Danach wurde etwa zwei Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Der R-Wert für diese Probe betrug etwa 1,52. Es wurden dann Laborbatteriezellen in Münzform hergestellt, und die spezifischen Kapazitätswerte wurden ermittelt.

Die Spannungs-Kapazitäts-Kurve für eine dieser Batterien ist in den Fig. 17a und b gezeigt (die Kurven sind um 0,05 und 0,1 V in den Fig. a und b versetzt). Die spezifische Kapazität betrug 410 mAh/g. Die irreversible Kapazität beträgt nur etwa 160 mAh/g, während die Hysterese der Spannung als akzeptabel angesehen wurde.

Es erscheint daher möglich, Einsatzverbindungen der Erfindung unter Verwendung von Epoxidharz vom Bisphenol A Typ herzustellen.

Phenolharzvorläufer

Phenolharzbeispiel 1

Es wurde eine Reihe von Proben hergestellt, wobei drei unterschiedliche Phenolharze als Vorläufer verwendet wurden. Zwei davon waren basenkatalysierte oder Resoltypen, während eine ein säurekatalysierter oder Novolac-Typ war. Die verwendeten drei Vorläufer waren:

A) Resoltyp, Produkt 11760 der Firma Plenco, Plastics Engineering Company, Sheboygan, WI 53082-0758, USA;

B) Resoltyp, Produkt 29217 der Firma Oxychem, Occidental Chemical Corp., Durez Engineering Materials, 5005 LBJ freeway, Dallas, Texas 75244, USA; und

C) Novolac-Typ, Produkt 12116 der Firma Plenco.

Die Phenolharzvorläufer wurden alle in Pulverform zugeführt. In jedem Fall wurde das Pulver bei etwa 150°C bis 160°C über 30 Minuten vor der Pyrolyse ausgehärtet. Am Ende des Aushärtungsschrittes wurde eine feste

Masse erhalten. Die Masse wurde als nächstes in einer Automahlvorrichtung auf Pulver reduziert. Das pulverisierte ausgehärtete Harz wurde dann in einem Röhrenofen unter Argonfluß pyrolysiert. Die Proben wurden von Raumtemperatur auf die gewünschte Pyrolysetemperatur über drei Stunden aufgeheizt und auf dieser Temperatur eine Stunde lang gehalten. Der Ofenstrom wurde dann abgeschaltet, und man ließ die Proben etwa auf Raumtemperatur in der Ofenröhre unter fließendem Argon abkühlen. Die Abkühlung dauerte einige Stunden.

Die Pyrolyse wurde bei Temperaturen von 700°C bis 1.100°C durchgeführt. Danach wurden die Proben zu einem Pulver gemahlen. Die R-, H/C- (durch CHN-Analyse) Werte und die spezifischen Kapazitätswerte (durch Batteriezellentests) wurden für die meisten Proben der Reihe in der vorstehend beschriebenen Weise ermittelt. Das MB-Adsorptionsvermögen wurde ferner für die Probe B1000 ermittelt. Es wurde festgestellt, daß es etwa 1,6 µMol pro Gramm des Wirtmaterials betrug. Die Ausbeute wurde aus den Gewichten der Proben vor und nach der Pyrolyse bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben (zwei Batterien einer jeden Probe wurden hergestellt, und die Ergebnisse eines jeden Experimentes lagen innerhalb von 20 mAh/g. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Werte repräsentieren die erhaltenen Durchschnittswerte).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4
Daten für die Proben des Phenolharzbeispiels 1

Probe ID	Pyrolyse-temperatur (°C)	Gewichts-% C	Gewichts-% H	Gewichts-% N	H/C	Aus-beute (%)	Reversible Kapazität (mAh/g) (± 20)	Irreversible Kapazität (mAh/g) (± 20)
A700	700	91.2	1.5	1.2	0.19	57	1.37	500
A800	800	93.1	1.0	1.3	0.13	55	1.56	510
A900	900	92.3	0.6	1.2	0.07	55	1.63	510
A1000	1000	94.2	0.4	1.9	0.05	54	1.68	450
A1100	1100	96.7	0.3	0.8	0.04	52	1.79	330
B700	700	94.7	1.8	0.4	0.22	58	1.33	630
B800	800	95.8	0.9	0.7	0.11	57	1.39	540
B900	900	94.8	0.5	0.5	0.06	57	1.32	410
B1000	1000	95.6	0.3	0.6	0.04	56	1.34	560
B1100	1100	97.4	0.4	1.4	0.05	56	1.64	340
C800	800	95.7	0.9	0.6	0.11	64	1.53	530
C900	900	95.1	0.4	0.7	0.05	57	1.63	450
C1000	1000	96.5	0.3	0.8	0.04	58	1.54	450
C1100	1100	97.0	0.3	1.3	0.03	56	1.64	330
								440
								280
								210
								160
								70
								260
								210
								300
								200
								110
								210
								180
								130
								120

Fig. 18a zeigt den ersten Entladungs-Aufladungs-Zyklus für die Reihe der pyrolysierten Vorläufer vom A-Typ. Die auf 700°C und 800°C erhitzten Proben zeigen eine beträchtliche Hysterese im Spannungsprofil (Li ist nahe von 0 V eingesetzt, jedoch nahe 1,0 V entfernt). Dies wird dem großen Wasserstoffgehalt in den Proben zugeschrieben. Durch Erhitzen auf 900°C wird die Hysterese überwiegend entfernt, und die Proben zeigen eine beträchtliche Kapazität bei niedriger Spannung. Fig. 18b zeigt den zweiten Zyklus der gleichen Reihe. Die

vertikalen Linien zeigen den Beginn der Lithiumplattierung während der Entladung und das Beenden der Lithiumabbeizung während der Aufladung an. Die Batterien, die aus diesem auf 900°C und 1.000°C erhitzten Material hergestellt wurden, erscheinen die erfolgversprechendsten für die Serie zu sein. Ihre reversiblen Kapazitäten betragen etwa 510 und 450 mAh/g.

Die Fig. 19a und 19b zeigen die Spannungsprofile für den ersten und zweiten Zyklus für die Reihe der pyrolysierten Vorläufer vom B-Typ. Die bei 1.000°C hergestellte Probe ergibt eine reversible Kapazität von etwa 560 mAh/g und eine irreversible Kapazität von nur etwa 200 mAh/g. Dies ist ein sehr attraktives Material zur Verwendung als Lithiumionen-Batterie-Anode. Die Fig. 20a und 20b zeigen die Spannungsprofile des ersten und zweiten Zyklus für die Reihe der pyrolysierten Vorläufer vom C-Typ. Die bei 900°C und 1.000°C hergestellten Proben ergeben reversible Kapazitäten in der Nähe von 450 mAh/g. Sie weisen eine irreversible Kapazität von nur 130 mAh/g auf.

Mit einer Batterie umfassend Probe B1000 wurde eine Vielzahl von Zyklen bei Strömen von 730 mA/g an aktivem Material durchgeführt. Fig. 21 zeigt die Kapazität in Abhängigkeit von der Zahl der Zyklen für diese Batterie.

Beim Durchlaufen der Zyklen tritt ein geringer Kapazitätsverlust auf.

Die Einsatzverbindungen der Erfindung können daher eine hohe reversible spezifische Kapazität in Verbindung mit einer akzeptablen Spannungshysteresis und einer akzeptablen irreversiblen Kapazität aufweisen.

Phenolharzbeispiel 2

Es wurde gezeigt, daß die Reihe der aus dem Vorläufer B-Typ hergestellten Proben die höchsten reversiblen Kapazitäten im vorhergehenden Ausführungsbeispiel besitzt. Um zu bestimmen, wie die reversible und irreversible Kapazität im engeren Temperaturbereich zwischen 900°C und 1.100°C schwankt, wurde eine zusätzliche Reihe von Proben unter Verwendung dieses Vorläufers hergestellt. Die Proben wurden in Batteriezellen vom Münztyp der vorstehend beschriebenen Art getestet, und es wurden die Spannungsprofile, irreversiblen Kapazitäten und reversiblen Kapazitäten gemessen. Von jeder Probe wurden zwei Batterien hergestellt, und die Ergebnisse eines jeden Versuches betrugen 20 mAh/g.

In Tabelle 5 sind die durchschnittlichen spezifischen Kapazitäten für sämtliche Proben, die aus dem Vorläufer vom B-Typ hergestellt wurden, zusammengefaßt. Fig. 7 zeigt repräsentative Spannungsprofile für den zweiten Zyklus für die mit diesen Proben hergestellten Batterien.

Tabelle 5

Daten für die Proben der Phenolharzbeispiele

Probe ID	Reversible Kapazität (mAh/g) (± 20)	Irreversible Kapazität (mAh/g) (± 20)
B900	410	300
B940	470	160
B970	550	160
B1000	560	200
B1030	540	140
B1060	450	200
B1100	340	110

Die geeignete Auswahl der Pyrolysetemperatur erscheint wichtig zu sein, um die Eigenschaften dieser Einsatzverbindungen zu optimieren.

Kohlenhydrat- und Kohlenhydrat-enthaltende Vorläufer

Kohlenstoffhaltige Wirtmaterialien der Erfindung wurden hergestellt, indem eine Vielzahl von Kohlenhydrat-vorläufern verwendet wurde. Tabelle 6 führt die verwendeten Vorläufer zusammen mit ihrer Quelle und ihrer Morphologie auf.

Tabelle 6

Liste der Kohlenhydratvorläufer

Kohlenhydratmaterial	Lieferant	Morphologie	5
Tafelzucker (Sucrose)	Canada Safeway	Pulver	10
Sucrose	BDH Inc. (Toronto)	Pulver	
	Reagent grade		
Stärke	BDH Inc. (Toronto)	Pulver	15
	Reagent grade		
Walnußschalen	Canada Safeway	Kleine Stücke der Schale, getrennt von der Nuß	20
Haselnußschalen	Canada Safeway	Kleine Stücke der Schale, getrennt von der Nuß	25
Mandelschalen	Canada Safeway	Kleine Stücke der Schale, getrennt von der Nuß	30
Roteiche	Reimer Hardwoods (Abbotsford, B.C.)	1 cm ³ Stücke, geschnitten aus Holz mit Möbelqualität	40
Ahorn	Reimer Hardwoods (Abbotsford, B.C.)	1 cm ³ Stücke, geschnitten aus Holz mit Möbelqualität	45

Vorläufer (typischerweise Chargen zwischen 1 und 25 g) wurden in Nickelfolienschiffchen angeordnet und in ein Ofenrohr aus rostfreiem Stahl oder Quarz eingebracht. Vor dem Aufheizen wurde das Rohr mit Argon (ultrahoher Reinheitsgrad — Linde) 30 Minuten lang gespült, um Luft zu entfernen. Die Proben wurden von Raumtemperatur auf eine gewünschte Pyrolysetemperatur mit einer Aufheizrate von 25°C/min erhitzt. Sie wurden eine Stunde lang auf der Pyrolysetemperatur gehalten. Der Strom für den Ofen wurde dann abgeschaltet, und man ließ die Proben etwa auf Raumtemperatur im Ofenrohr unter fließendem Argon abkühlen (ein Prozeß, der einige Stunden dauerte). Vor und nach der Pyrolyse wurden die Proben gewogen, so daß die Ausbeute ermittelt werden konnte. Bestimmte Proben wurden auf Temperaturen von 1.200°C und höher pyrolysiert. Diese Proben wurden zuerst auf 1.100°C pyrolysiert, wie vorstehend beschrieben. Danach wurde die Pyrolyse in entsprechender Weise unter Verwendung eines Ofens des Typs Centorr Series 10 fortgesetzt.

Einige Proben von Tafelzucker (hiernach einfach als "Zucker" bezeichnet) wurden durch Waschen in überkonzentrierter Schwefelsäure praekarbonisiert. Etwa 50 g Zucker wurden zuerst mit etwa 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure vermischt, die langsam zugesetzt wurde. Die entstandene Holzkohle wurde kurz zerkleinert, mit siedendem Wasser gewaschen und filtriert, um die Feststoffe zu entfernen. Das Spülen wurde wiederholt, bis das Filtrat den gleichen pH-Wert (etwa 6) ergab, wie das zum Spülen verwendete Leitungswasser. Das Produkt wurde über Nacht bei 110°C vor der Pyrolyse getrocknet. Die Kohlenstoffausbeute wurde für diese Proben

errechnet, indem die endgültige Kohlenstoffmasse durch das Anfangsgewicht des Zuckers geteilt wurde. Diese Proben wurden als "a-Zucker"-Proben bezeichnet.

Die pyrolysierten Proben wurden zu Pulver zermahlen und analysiert, wie vorstehend beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 7: Zusammenfassung der Eigenschaften der pyrolysierten Kohlenhydratvorläufer

Nr.	Vorläufer	Pyrolyse- Temperatur	Aus- beute	C	H	N	H/C	R	Rg(A) (Zählun- gen pro mg)	I ₁ Abzugs- dichte (g/cm ³)	MB (μMol pro g)	Ober- flächen- bereich (m ² /g)	Rever- sible Kapa- zität** (±20 mah/g)	Irrever- sible Kapa- zität** (±20 mah/g)
1	Zucker	1100	12*	97.3	0.28	0.96	0.034	1.91	5.49	19.3	0.69	15	537,534	130,141
2	Sucrose	1000	8*	96.9	0.42	0.67	0.05	1.96	5.32	16.7	0.91	31	529,534	138,137
3	Zucker	1000	11*	97	0.51	0.72	0.063	1.95	5.49	18.4	-	220	442,363	205,222
4	Zucker	900	12*	95.5	0.59	0.39	0.074	1.75	4.82	11.9	0.78	58	590,557	175,184
5	Zucker	800	17*	95.2	0.94	0.27	0.12	1.76	4.74	10	0.8	120	624,623	197,212
6	Zucker	700	12*	93.8	1.41	0.21	0.18	1.58	4	13.3	0.62	250	690,740	274,266
7	Zucker	600	14*	92.5	2.28	0.1	0.3	1.46	3.13	6.8	0.67	460	764,790	455,313
8	a-Zucker	1100	27	97.2	-	0.25	-	1.63	5.01	15.8	-	1.8	564,567	34,75
9	a-Zucker	1000	30	97	0.49	0.36	0.061	1.78	5.27	16.2	-	180	477,460	130,147
10	a-Zucker	900	29	95.4	0.55	0.42	0.069	1.69	4.8	11.3	-	68	591,605	182,188
11	a-Zucker	800	29	94.3	0.93	0.28	0.12	1.64	4.71	10.5	-	490	577,566	225,220
12	a-Zucker	700	30	91.4	1.51	0.26	0.2	1.47	4.37	8.6	-	430	577,575	375,378
13	a-Zucker	600	30	92.9	2.41	0.21	0.31	1.3	3.98	6.5	-	370	665,706	521,466
14	Stärke	1000	11	91.7	0.52	0.84	0.068	1.88	5.7	23.2	0.76	30	493,496	196,199
15	Haselnuß	1000	23	-	-	-	-	1.92	5.72	22.7	0.63	180	412,400	183,198
16	Walnuß	1000	23	-	-	-	-	1.85	5.97	16	0.63	60	490,490	157,126
17	Mandel	1000	23	-	-	-	-	2	5.93	17	0.6	46	395,371	167,185
18	Eiche	1000	18	-	-	-	-	1.85	5.53	19.1	0.54	13	518,515	145,159
19	Ahorn	1000	18	-	-	-	-	1.98	5.58	28.2	0.56	63	497,503	140,127
20	Ahorn	1100	18	-	-	-	-	1.86	5.54	20.0	0.56	11	547,524	- , 104
21	Zucker	1200	11*	-	-	-	-	1.98	5.66	22.5	0.60	5.5	374,379	71,59
22	Zucker	1400	11*	-	-	-	-	2.37	6.08	31.5	0.63	7.9	284,296	35,38
23	Zucker	1600	11*	-	-	-	-	3.09	6.53	46.7	0.58	6.3	208,210	31,34
24	a-Zucker	1200	28	-	-	-	-	1.83	5.78	17.3	0.77	1.3	367,368	38,45
25	a-Zucker	1400	28	-	-	-	-	2.02	5.95	21.8	0.76	1.2	280,274	25,25

Tabelle 7: Zusammenfassung der Eigenschaften der pyrolysierten Kohlenhydratvorläufer (Fortsetzung)

Nr.	Vorläufer	Pyrolyse- Temperatur	Aus- beute	C	H	N	H/C	R	R _g (A) (Zählun- gen pro mg)	I ₁ Abzugs- dichte (g/cm ³)	MB (μMol pro g)	Ober- flächen- bereich (m ² /g)	Rever- sible Kapa- zität** (±20 mah/g)	Irrever- sible Kapa- zität** (±20 mah/g)
26	a-zucker	1600	28	-	-	-	-	2,48	6,46	33,2	-	1,2	198, 202	24, 25
27	stärke	1100	11	-	-	-	-	1,88	5,59	29,6	-	4,9	523, 526	154, 150
28	stärke	1200	10	-	-	-	-	2,13	6,06	42,6	-	3,1	337, 389	58, 54
29	stärke	1400	10	-	-	-	-	2,40	6,21	42,8	-	3,8	277, 286	32, 30
30	stärke	1600	10	-	-	-	-	2,89	6,66	65,4	-	3,3	212, 207	35, 32
31	eiche	1100	19	-	-	-	-	1,78	5,47	19,5	-	12,1	587, 538	115, 120
32	eiche	1200	18	-	-	-	-	2,02	5,94	30,9	-	4,8	334, 330	38, 60
33	eiche	1400	18	-	-	-	-	2,26	6,11	35,5	-	4,7	261, 270	33, 35
34	eiche	1600	18	-	-	-	-	2,66	6,58	46,8	-	4,6	192, 193	30, 29

* - Die Ausbeute für diese Proben war aufgrund des Siedens der Proben mit einer damit verbundenen Ausdehnung über das Probenschiffchen hinaus schwierig.

** - Es sind die Kapazitäten für beide (zwei) getestete Batterien wiedergegeben.

Bei Einsatz dieser einfachen Pyrolysemethode wurden Ausbeuten nahe 20% ohne weiteres erzielt. Das H/C-Verhältnis war geringer als 0,1 für Temperaturen über 800°C. Es wurden Abzugsdichten bis zu 0,9 g/cm³ erhalten.

Fig. 23 zeigt die Pulverröntgenbeugungsprofile von einigen pyrolysierten Sucroseproben (Nrn. 1, 2 (BDH-Quelle, 4, 5, 6 und 7) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Der {002} Bragg-Pik nahe 22° ist bei all diesen Proben schlecht ausgebildet, was anzeigt, daß diese Materialien vorherrschend aus einzelnen Kohlenstoffschichten bestanden, die etwa wie ein "Kartenhaus" angeordnet waren. Die {100} und {110} Bragg-Piks nahe 44° und 80° können verwendet werden, um das seitliche Maß der Graphinlagen (dies ist die Distanz, über die die Lagen mehr oder weniger eben sind) zu bestimmen. Die seitliche Abmessung reicht von etwa 10 Å für die bei 600°C pyrolysierte Probe bis zu etwa 25 Å für die bei 1.100°C pyrolysierte Probe. Die Beugungsdiagramme für die Proben, die aus dem mit Säure gewaschenen Zucker hergestellt wurden (Nrn. 8–13), zeigten ähnliche Merkmale.

Fig. 24 zeigt die Röntgenbeugungsprofile für die bei 1.000°C aus Stärke- und Zellulose-Vorläufern pyrolysierten Proben. Die gezeigten Diagramme gelten für die Proben Nrn. 18, 17, 16, 15 und 14 von oben nach unten in Fig. 24. Diese Diagramme gleichen einander und gleichen darüber hinaus dem Diagramm der Probe Nr. 2 in Fig. 23, was auf entsprechende strukturelle Gegebenheiten schließen läßt.

Höhere Pyrolysetemperaturen neigen dazu, kleinere BET-Oberflächenbereiche zu erzeugen (die Proben Nrn. 3 und 9 besitzen jedoch anormal hohe Oberflächenbereiche). Während der Pyrolyse geben die Proben Wasser, CO₂ und andere Gase ab. Wenn der Argondurchsatz zu gering ist, verbleiben diese Gase im Rohr und oxidieren die Proben, was zu hohen Oberflächenbereichen führt.

Unter Verwendung dieser pyrolysierten Proben wurden Laborbatteriezellen in Münzform hergestellt, wie vorstehend beschrieben. Die Fig. 25a und b zeigen die Spannungs-Kapazitäts-Kurven des zweiten Zyklus für repräsentative Batterien der Proben 8, 2, 10, 11 und 12, die zwischen 700°C und 1.100°C hergestellt wurden. Die Proben 8, 2 und 10 zeigen große reversible Kapazitäten und eine geringe Spannungshysterese (bei 800°C und darunter hergestellte Materialien können sehr viel Wasserstoff enthalten, was zu einer signifikanten Hysterese in den Spannungsplateaus führt. Trotzdem können solche Kohlenstoffe, wenn sie billig genug hergestellt werden, für einige Batterieanwendungsfälle von Nutzen sein).

Aus den Daten der Tabelle 7 kann man entnehmen, daß die irreversiblen Kapazitäten abnehmen, wenn die Pyrolysetemperatur ansteigt. Die Proben 3 und 9 besitzen eine wesentlich geringere reversible Kapazität als Probe 2, die mit der gleichen Temperatur hergestellt wurde. Dies kann auf Differenzen in den Proben zurückzuführen sein, wie durch den größeren Oberflächenbereich der Proben 3 und 9 im Vergleich zur Probe 2 deutlich wird.

Die Fig. 26a und b zeigen die Spannungs-Kapazitäts-Kurven des zweiten Zyklus für repräsentative Batterien, die mit Sucrose-, Zellulose- und Stärke-Vorläufern hergestellt wurden, welche bei 1.000°C pyrolysiert wurden. Es sind Daten für die Probe 2 (zu Vergleichszwecken), 18 (Eiche), 14 (Stärke), 16 (Walnußschalen) und 15 (Haselnußschalen) gezeigt. Die Proben 2, 18 und 14 zeigen ein ausgezeichnetes Verhalten, und es ist wahrscheinlich, daß das Verhalten der anderen Proben durch Änderungen des Pyrolyseprozesses verbessert werden kann. Somit führten pyrolysierte Produkte aus Eiche, Stärke und Walnußschalen zu einem entsprechenden Verhalten wie solche aus Sucrose.

Mit einigen der Batterien wurden ausgedehnte Zyklen durchgeführt, wie vorstehend beschrieben. Hierbei fanden Entladungsströme und Aufladungsströme von 74 mA/g und 37 mA/g zwischen 2,0 V und dem Beginn der Lithiumplattierung Anwendung. Die Fig. 27, 28 und 29 zeigen die Kapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl für Batterien, die Elektroden der Proben 8, 14 und 18 enthalten. Diese Batterien zeigen einen geringen Kapazitätsverlust nach der Zyklusdurchführung und behalten Zykluskapazitäten nahe 500 mAh/g bei. Die die Probe 14 enthaltende Batterie (Fig. 28) zeigt das schlechteste Verhalten. Dies kann auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß die Probe einen großen Anteil an Verunreinigungen besitzt (gemäß Tabelle 7 hat diese Probe nur 91,7% Kohlenstoff).

Somit können Kohlenhydrate ganz allgemein zur Herstellung von Einsatzverbindungen verwendet werden, die ausgezeichnete elektrochemische Eigenschaften besitzen, indem bei Temperaturen zwischen etwa 800°C und etwa 1.200°C pyrolysiert wird. Es wurden einige Unterschiede zwischen den aus unterschiedlichen Kohlenhydrat-Vorläufern hergestellten Proben festgestellt. Diese können jedoch zum Teil auf unterschiedliche Mengen an Verunreinigungen in den natürlich vorkommenden Quellen zurückzuführen sein. Beispielsweise besitzen die Proben aus Holz und Schalen signifikante unterschiedliche Mengen an Lignin und/oder Öl.

Vergleichsbeispiel

Zu Vergleichszwecken sind die Eigenschaften der Probe VII des Epoxidharzbeispiels 1 und der Probe B1000 des Phenolharzbeispiels 1 in der nachfolgenden Tabelle 8 wiedergegeben.

Tabelle 8

Eigenschaften von Vergleichsbeispielen

Proben- nummer	H/C	R	R _g	I ₁ (Zählun- gen pro mg)	MB (μ Mol pro g)	Ober- flächen- bereich (m ² /g)	Rever- sible Kapa- zität (mAh/g)	Irre- versible Kapa- zität (mAh/g)
VII (Epoxid)	0,03	1,58	5,7*	14*	< 4	217	570	150
B1000 (Phenol- harz)	0,04	1,37	5,5	10	-	235	560	200

* Erhalten von einer anderen Probe ähnlich Probe VII.

Die Spannungskurven der Zyklen 5 und 6 der Batterie, welche die Kohlenhydratvorläuferprobe 8 und die Phenolvorläuferprobe B1000 enthalten, sind in Tabelle 30 gezeigt (die B1000-Probe wurde mit 37 mA/g entladen und aufgeladen). Die Kurven entsprechen einander. Fig. 31 vergleicht die Differenzkapazität, gemessen während der Aufladung des fünften Zyklus, der beiden Batterien der Fig. 30. Diese sind im wesentlichen identisch.

Die aus pyrolysierten Epoxidharzen, Phenolharzen und/oder Kohlenhydraten hergestellten Einsatzverbindungen können somit die gleichen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften besitzen.

Ausführungsbeispiele in bezug auf Verbrennung

Eine erste Menge aus DEN 438 Epoxid Novolac-Harz (von der Firma DOW Chemical) wurde mit 20 Gew.-% 4-Aminobenzoesäure bei 170°C ausgehärtet und bei 1.000°C pyrolysiert, um kohlenstoffhaltiges Material entsprechend Probe VII der Epoxidharzbeispiele herzustellen. Proben (von jeweils etwa 1 g) wurden dann in unterschiedlichem Ausmaß in einem Ofenrohr unter einem Fluß von extratrockener Luft oxidiert. Dies wurde erreicht, indem die Proben mit einer Rate von 10°C/min auf unterschiedliche spezifische Maximaltemperaturen (T_{max}) aufgeheizt wurden. Die Menge des weggebrannten Kohlenstoffs wurde ermittelt, indem die Differenz zwischen der Anfangsmasse und der Endmasse berechnet wurde (genau auf $\pm 0,1\%$).

Fig. 32 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme von drei der vorhergehenden oxidierten Proben mit unterschiedlichem weggebrannten Gewichtsanteil. Die Intensität der Beugungspiks nimmt mit dem Prozentanteil des weggebrannten Kohlenstoffs ab, während die Intensität bei kleinen Streuwinkeln hiermit zunimmt. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Beugungspiks abnehmen, wenn die Zahl der gestreuten Röntgenstrahlen abnimmt. Der Anstieg in der Intensität bei kleinen Winkeln ist konsistent mit einem Anstieg der Porosität der Probe. Die Beziehung zwischen \ln (Intensität) und q^2 war in jedem Falle ziemlich linear, und die abgeleiteten Werte von R_g deuten ebenfalls auf einen geringen Anstieg der Porengröße mit dem Prozentanteil des weggebrannten Kohlenstoffs hin.

Eine zweite Menge von DEN 438 Epoxid Novolac Harz (von der Firma DOW Chemical) wurde mit 20 Gew.-%-igem Phthalsäureanhydrid bei 170°C ausgehärtet und dann bei 1.000°C pyrolysiert, um kohlenstoffhaltiges Material entsprechend Probe VII der Epoxidharzbeispiele herzustellen. Die Proben (jeweils etwa 1 g) wurden dann unterschiedlich stark in einem Ofenrohr unter einem Fluß von extratrockener Luft oxidiert. Dies wurde erreicht, indem die Proben mit einer Rate von 10°C/min auf unterschiedliche spezifische Maximaltemperaturen (T_{max}) aufgeheizt wurden. Die Menge des weggebrannten Kohlenstoffs wurde erhalten, indem der Unterschied zwischen der Anfangsmasse und der Endmasse ermittelt wurde (genau bis auf $\pm 0,1\%$). Die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften wurden wie bei den vorhergehenden erfindungsgemäßen Beispielen ermittelt. Tabelle 9 zeigt eine Zusammenfassung der erhaltenen Werte (die spezifischen reversiblen und irreversiblen Kapazitäten repräsentieren den aus zwei Testbatterien ermittelten Durchschnittswert).

Dieser zweite Satz von pyrolysierten Proben wurde dann unter Argon auf 1.000°C wiedererhitzt, um Oberflächenoxide zu entfernen. Der Gewichtsverlust nach dieser Wiedererhitzung ist ebenfalls in Tabelle 9 gezeigt. Wo gezeigt, wurden auch die spezifischen Kapazitäten der wiedererhitzten Proben bestimmt.

Der Oberflächenbereich, ermittelt durch BET, stieg merklich mit den Verbrennungen von nur einigen wenigen Gewichtsprozent an. Darüber hinaus gab es signifikante Unterschiede in der Stickstoffadsorptionskinetik. Es war zunehmend weniger Zeit für die Proben erforderlich, Stickstoff vollständig zu adsorbieren (von etwa 4 h für

die Probe I-1 bis zu weniger als 1 h für die Probe I-8). Im Gegensatz dazu stiegen die MB-Absorptionswerte nicht signifikant an, bis etwa 5 Gew.-% verbrannt waren. Wenn sich die Porenöffnungen vergrößern oder wenn neue Öffnungen erzeugt werden, ist davon auszugehen, daß die Rate und die Gesamtmenge an adsorbiertem Stickstoff ansteigen. Ein entsprechender Anstieg in der Menge an adsorbiertem MB kann verzögert werden, bis die Porenöffnungen genug vergrößert sind, um die größeren MB-Moleküle zuzulassen.

Die Fig. 33a (vergrößerte Ansicht) und b zeigen Spannungs-Kapazitäts-Kurven für den zweiten Zyklus von repräsentativen Batterien, die die vorhergehenden Proben umfassen. Die Proben I-1 und I-2 besitzen ein niedriges Spannungsplateau, das eine beträchtliche Kapazität aufweist (etwa 200 mAh/g). Die Kapazität dieses Plateaus nimmt mit ansteigendem Prozentsatz an Verbrennungen rasch ab und wird bei einer Verbrennung von etwa 5% im wesentlichen eliminiert. Wie in Tabelle 9 gezeigt, nimmt die reversible Kapazität anfangs mit zunehmender Verbrennung ab und steigt dann über etwa 10% Verbrennung an. Oberflächenoxidkomplexe, die während des Oxidationsprozesses gebildet werden, können für diesen nachfolgenden Anstieg der Kapazität verantwortlich gemacht werden. Eine genaue Überprüfung der Spannungskurven der Proben I-6 und I-8 in Fig. 33b zeigt, daß dieser nachfolgende Anstieg mit einem Lithiumeinsatz nahe 0 V und einer Extraktion über einem V verbunden ist (d. h. mit einer beträchtlichen Hysterese in der Spannungskurve). Eine solche Kapazität mit hoher Hysterese ist normalerweise ungeeignet für Lithiumionen-Batterie-Anwendungsfälle.

Die irreversible Kapazität steigt mit zunehmendem Verbrennungsgrad etwa linear mit dem BET-Oberflächenbereich an und beginnt eine wesentliche Zeit, bevor die MB-Absorptionswerte mit der Zunahme beginnen. Dies legt nahe, daß die Elektrolytmoleküle in die Porenflächen eindringen, bevor dies die MB-Moleküle tun (d. h. die Elektrolytmoleküle sind kleiner als die MB-Moleküle).

Der Gewichtsverlust für die wiedererhitzten Proben ist am größten für die Probe I-6, was anzeigt, daß die Menge der Oberflächenoxide für diese Probe am größten ist. Qualitativ gesehen stimmt dies mit den bisherigen Arbeiten in der Literatur überein, wo eine Oxidation bei höherer Temperatur zu weniger Oberflächenoxiden führt. Beim Wiedererhitzen wird sowohl die reversible als auch die irreversible Kapazität der Proben bis zu etwa 100 mAh/g reduziert, woraus abzuleiten ist, daß die Oberflächenoxide in beiden Fällen eine Rolle spielen. Das niedrige Spannungsplateau, das bei der Probe I-1 vorhanden ist, wird nach dem Wiedererhitzen selbst bei der Probe I-3, die nur 1,2 Gew.-% Verbrennungen aufweist, nicht wiederhergestellt. Somit kann selbst eine minimale Oxidation ernsthaft und irreversibel das Verhalten der Verbindungen der Erfindung schädigen. Das Vorhandensein von Oberflächenoxiden kann anzeigen, daß eine derartige Oxidation aufgetreten ist. Ein beobachteter Gewichtsverlust beim Erhitzen einer Kohlenstoffprobe unter einem inerten Gas kann ebenfalls das Vorhandensein von derartigen Oberflächenoxiden anzeigen.

Ferner gehen aus vorhergehendem die Schwierigkeiten bei der Quantifizierung der elektrolytzugänglichen Oberflächenbereiche unter Verwendung von Stickstoff- oder Methylen Blau-Molekülen als Ersatz für den Elektrolyt selbst hervor. Wenn die Größe der Elektrolyt-Moleküle zwischen der Größe der zuerst genannten Moleküle liegt, kann eine Probe einen akzeptablen MB-Absorptionswert besitzen, jedoch nicht die Vorteile der Erfindung aufweisen (d. h. Probe I-3). Umgekehrt ist eine akzeptable Grenze für den BET-Oberflächenbereich schwierig zu definieren, da eine Probe einen enormen inneren Oberflächenbereich besitzen kann, der für Stickstoff zugänglich ist, jedoch nicht für Elektrolyt (Kohlenstoffe, die die Vorteile der Erfindung besitzen und BET-Oberflächenbereiche von 212 m²/g aufweisen, wurden in den vorhergehenden Epoxidharzbeispielen hergestellt. Andererseits besitzt jedoch Probe I-3 mit einem Oberflächenbereich von 316 m²/g nicht die Vorteile der Erfindung).

Tabelle 9: Zusammenfassung der Eigenschaften von oxidierten Proben

Probe Nr.	T _{max} (%C)	Verbrennungsmenge (%)	R	R _g (Å)	I ₁ (Zählungen pro mg)	MB (µMol pro g)	Oberflächenbereich (m ² /g)	Reversible Kapazität (mAh/g)	Irreversible Kapazität (mAh/g)	Gewichtsverlust & Wiedergewinnung (%)	Reversible Kapazität (mAh/g)	Irreversible Kapazität (mAh/g)
I-1	25	0,0	1,97	5,7	14,0	2,3	65±5	461	122	1,5	-	-
I-2	300	0,7	2,00	5,9	15,2	2,3	104±15	459	171	2,8	-	-
I-3	400	1,2	2,00	6,1	19,2	1,9	316±8	331	365	7,0	305	240
I-4	452	5,1	2,26	6,0	16,9	5,2	384±2	316	487	10,6	-	-
I-5	484	12,5	2,23	6,3	22,6	16,6	553±3	370	456	12,5	-	-
I-6	525	28,2	2,10	6,8	43,3	27,1	579±2	404	529	13,4	305	484
I-7	550	34,0	2,13	6,7	35,8	28,1	591±2	397	526	10,7	-	-
I-8	600	54,6	2,07	6,8	41,6	39,5	797±5	456	546	7,1	-	-

Ausführungsbeispiel in bezug auf Streuung bei kleinem Winkel

Drei Vorläufermaterialien i) Polyvinylidenfluorid (PVDF), ii) Crowley Pech (Warenzeichen) und iii) Phenolresolharz (Produkt Nr. 29217 von der Firma Occidental Chemical Corp.) wurden bei 1.000°C pyrolysiert, und von jeder Probe wurden Röntgenstreudaten bei kleinem Winkel in der vorstehend beschriebenen Weise ermittelt. Die Fig. 34a und b zeigen Kurven der Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel und von \ln (Intensität) in Abhängigkeit von g^2 für jede Probe. Die Resolharzprobe zeigt eine signifikante Streuung (Intensität) bei kleinen Winkeln, und die Daten in Fig. 34b sind linear, was bedeutet, daß die inneren Poren vorherrschend eine gleichmäßige Größe besitzen. Die Daten sind somit geeignet für die Guinier-Formel $R_g = 5,5$ Å. Die Resolharzprobe entspricht der B1000-Probe von den Phenolharzbeispielen, die sämtliche wünschenswerten elektrochemischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung zeigt.

Die pyrolysierte PVDF-Probe zeigt ebenfalls eine beträchtliche Streuung bei kleinen Winkeln, die Daten in Fig. 34b sind jedoch nicht linear, was auf das Vorhandensein einer Vielzahl von Porengrößen einschließlich Poren, die größer sind als die des pyrolysierten Phenolresolharzes, hindeutet. Das H/D-Atomverhältnis für diese Probe betrug 0,054, R war 1,23 und die Menge des absorbierten Methylen Blaus war größer als 40 µMol pro Gramm. Die reversible und irreversible Lithiumkapazität betrug 380 mAh/g und 710 mAh/g. Diese Probe besitzt einen unakzeptabel großen elektrolytzugänglichen Oberflächenbereich.

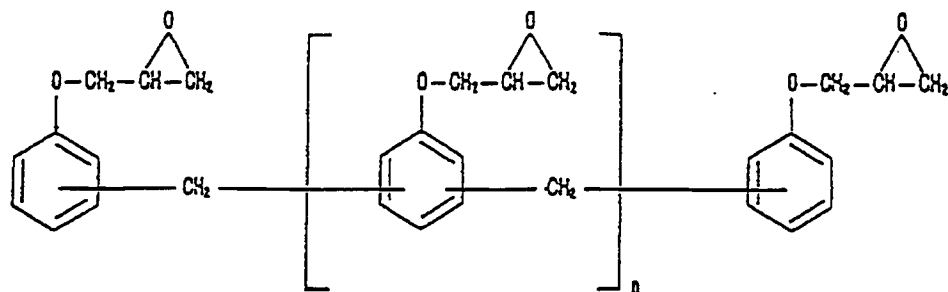
Die Crowley Pech (Warenzeichen)-Probe zeigt eine minimale Streuung bei kleinem Winkel, was andeutet, daß diese Probe eine minimale Porosität besitzt. Die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Probe entsprechen denen von anderen pyrolysierten Koksen (das H/C-Atomverhältnis für diese Probe betrug 0,04, und R betrug 8,79. Die reversible und irreversible Lithiumkapazität betrug 340 mAh/g und 100 mAh/g).

Für den Fachmann ist klar, daß bei der Verwirklichung der vorliegenden Erfindung viele Änderungen möglich sind, ohne vom Kern oder Schutzzumfang der Erfindung abzuweichen. Beispielsweise können Mischungen von mehr als einem Vorläufer Anwendung finden, um Verbindungen herzustellen. Des weiteren können Kohlenhydratvorläufer einen beträchtlichen Anteil an Substanzen enthalten, die kein Kohlenhydrat darstellen, wie dies der Fall ist bei Holz, Schalen, Baumwolle oder Stroh. Der Schutzzumfang der Erfindung wird daher nur durch die Patentansprüche festgelegt.

Patentansprüche

1. Kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung enthaltend:
ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial mit einer reversiblen Kapazität für den Lithiumeinsatz, einer irreversiblen Kapazität für den Lithiumeinsatz und einem Oberflächenbereich, der für einen nicht wäßrigen Elektrolyten zugänglich ist, wobei
 - i) der empirische Parameter R, ermittelt durch Röntgenbeugung und definiert als die Höhe des Mittelpunktes des {002} Piks, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2;
 - ii) das H/C-Atomverhältnis geringer ist als etwa 0,1; und
 - iii) der zugängliche Oberflächenbereich ausreichend gering ist, so daß die irreversible Kapazität geringer ist als etwa die Hälfte der reversiblen Kapazität; und
 Alkalimetallatome, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.
2. Einsatzverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall Lithium ist.
3. Einsatzverbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zugängliche Oberflächenbereich ausreichend klein ist, so daß die irreversible Kapazität geringer ist als etwa 1/3 der reversiblen Kapazität.
4. Einsatzverbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Methylen Blau-Absorptionskapazität des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials geringer ist als etwa 4 µMol pro g Wirtmaterial.
5. Einsatzverbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials, ermittelt durch BET, geringer ist als etwa 300 m²/g.
6. Einsatzverbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als etwa 5 Gew.-% des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials nach der Pyrolyse bei etwa 1.000°C unter Inertgas verlorengegangen ist.
7. Einsatzverbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-wäßrige Elektrolyt Ethylenkarbonat und Diethylkarbonat umfaßt.
8. Einsatzverbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R geringer ist als etwa 2.
9. Einsatzverbindung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R geringer ist als etwa 1,5.
10. Kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung, gekennzeichnet durch:
ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Epoxidharzvorläufers, eines Phenolharzvorläufers, eines Kohlenhydratvorläufers oder eines Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur über 700°C, wobei der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2, und durch Alkalimetallatome, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.
11. Einsatzverbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das H/C-Atomverhältnis des praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials geringer ist als etwa 0,1.
12. Einsatzverbindung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Methylen Blau Absorptionskapazität des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials geringer ist als etwa 4 µMol pro g Wirtmaterial.

13. Einsatzverbindung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials, ermittelt durch BET, geringer ist als etwa 300 m²/g.
14. Einsatzverbindung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall Lithium ist.
- 5 15. Einsatzverbindung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eine reversible Kapazität für den Lithiumeinsatz, eine irreversible Kapazität für den Lithiumeinsatz und einen Oberflächenbereich, der für einen nicht wäßrigen Elektrolyt zugänglich ist, besitzt.
16. Einsatzverbindung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der zugängliche Oberflächenbereich ausreichend gering ist, so daß die irreversible Kapazität geringer ist als etwa die Hälfte der reversiblen Kapazität.
- 10 17. Einsatzverbindung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterial hergestellt wird durch Pyrolyse eines Epoxidharzvorläufers, der ein Epoxid Novolac-Harz enthält.
18. Einsatzverbindung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidharzvorläufer einen Härter in einem Bereich von 0 bis etwa 40 Gew.-% enthält.
- 15 19. Einsatzverbindung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Härter ein Phthalsäureanhydrid ist.
20. Einsatzverbindung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidharzvorläufer vor der Pyrolyse bei etwa 120°C ausgehärtet wird.
21. Einsatzverbindung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysetemperatur durch eine Aufheizrate von etwa 1°C/min bis etwa 20°C/min erhalten wird.
22. Einsatzverbindung nach einem der Ansprüche 10 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterial durch Pyrolysieren eines Epoxidharzvorläufers, der ein Epoxidharz vom Typ Bisphenol A enthält, hergestellt wird.
- 25 23. Einsatzverbindung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysetemperatur durch eine Aufheizrate von etwa 30°C/min erhalten wird.
24. Einsatzverbindung nach einem der Ansprüche 10 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterial durch Pyrolysieren eines Phenolharzvorläufers bei einer Temperatur über 800°C erhalten wird.
- 30 25. Einsatzverbindung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß R geringer ist als etwa 1,6.
26. Einsatzverbindung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer bei etwa 150°C vor der Pyrolyse ausgehärtet wird.
27. Einsatzverbindung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysetemperatur über etwa eine Stunde aufrechterhalten wird.
- 35 28. Einsatzverbindung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer vom Novolac-Typ ist.
29. Einsatzverbindung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer vom Resoltyp ist.
- 40 30. Einsatzverbindung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 900°C bis etwa 1.100°C pyrolysiert wird.
31. Einsatzverbindung nach einem der Ansprüche 10 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß das praegraphitische kohlenstoffhaltige Wirtmaterial durch Pyrolysieren eines Kohlenhydrat- oder Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur über 800°C hergestellt wird.
- 45 32. Einsatzverbindung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Abzugsdichte des kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials größer als etwa 0,7 g/ml ist.
33. Einsatzverbindung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß R geringer ist als etwa 2.
34. Einsatzverbindung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratvorläufer bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 900°C bis etwa 1.100°C pyrolysiert wird.
- 50 35. Einsatzverbindung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysetemperatur über etwa eine Stunde aufrechterhalten wird.
36. Einsatzverbindung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolysetemperatur durch Aufheizen mit einer Rate von etwa 25°C pro Minute erhalten wird.
37. Einsatzverbindung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratvorläufer ein Zucker ist.
- 55 38. Einsatzverbindung nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß der Zucker Succrose ist.
39. Einsatzverbindung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratvorläufer eine Stärke ist.
40. Einsatzverbindung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratvorläufer eine Zellulose ist.
- 60 41. Einsatzverbindung nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulose aus der Zellulose enthaltenden Gruppe ausgewählt ist, die aus Roteichenholz, Ahornholz, Walnußschalen, Haselnußschalen, Mandelschalen, Baumwolle oder Stroh besteht.
42. Kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung umfassend:
- 65 ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Epoxid Novolac-Harzes der Formel

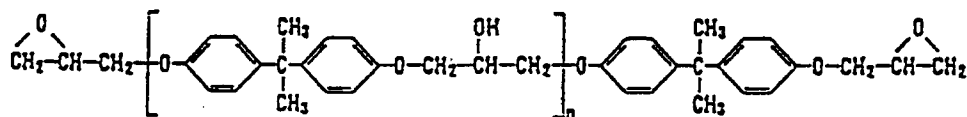


$$n = 1.6$$

bei einer Temperatur über etwa 700°C und unter etwa 1.100°C, und Lithiumatome, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

43. Kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung umfassend:

ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Bisphenol A Epoxidharzes der Formel



$$n = 12$$

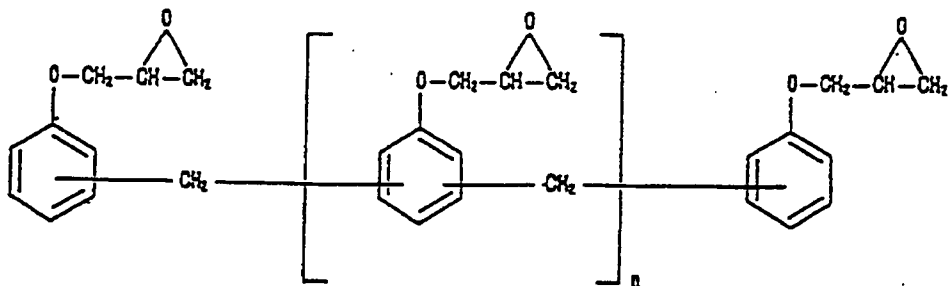
bei einer Temperatur von etwa 800°C, und

Lithiumatome, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

44. Verfahren zum Herstellen eines praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials für eine kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung, gekennzeichnet durch das Pyrolysieren eines Epoxidharzvorläufers bei einer Temperatur über 700°C oder eines Phenolharzvorläufers bei einer Temperatur über 800°C oder eines Kohlenhydrat-Vorläufers oder eines Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur über 800°C in der Weise, daß der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2.

45. Verfahren zur Herstellung eines praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials für eine kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung, gekennzeichnet durch das Pyrolysieren eines Epoxidharzvorläufers bei einer Temperatur von etwa 700°C in einer Weise, daß der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2.

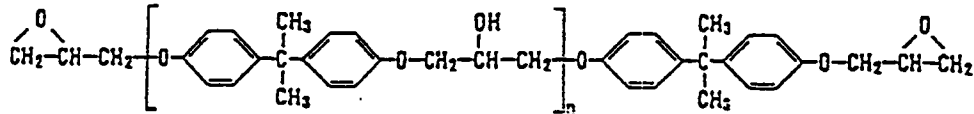
46. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidharzvorläufer ein Epoxid Novolac Harz mit der Formel



$$n = 1.6$$

ist und daß die Pyrolyse bei einer Maximaltemperatur unter etwa 1.100°C durchgeführt wird.

47. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidharzvorläufer ein Bisphenol A Epoxidharz mit der Formel



$$n = 12$$

ist und daß die Pyrolyse bei einer Temperatur von etwa 800°C durchgeführt wird.

48. Verfahren zur Herstellung eines praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials für eine kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung, gekennzeichnet durch das Pyrolysieren eines Phenolharzvorläufers bei einer Temperatur über 800°C in einer Weise, daß der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2.

49. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer vom Novolac-Typ ist.

50. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer vom Resoltyp ist.

51. Verfahren nach Anspruch 50, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrolyse bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 900°C bis etwa 1.100°C durchgeführt wird.

52. Verfahren zum Herstellen eines praegraphitischen kohlenstoffhaltigen Wirtmaterials für eine kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung, gekennzeichnet durch das Pyrolysieren eines Kohlenhydratvorläufers oder eines Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur über 800°C in einer Weise, daß der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2.

53. Verfahren nach Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratvorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Zucker, Stärke und Zellulose besteht.

54. Verfahren nach Anspruch 52 oder 53, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich das Praekarbonisieren des Kohlenhydrates durch Waschen mit einer Säure umfaßt.

55. Verfahren nach Anspruch 54, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenhydrat Succrose ist.

56. Verfahren nach Anspruch 54 oder 55, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure konzentrierte Schwefelsäure ist.

57. Elektrochemische Vorrichtung umfassend eine Elektrode, bei der ein Teil der Elektrode die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung der Ansprüche 1, 2, 10, 17, 22, 24 oder 31 enthält.

58. Batterie mit einer Elektrode, wobei ein Teil der Elektrode die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung der Ansprüche 1, 2, 10, 17, 22, 24 oder 31 umfaßt.

59. Nicht wäßrige Batterie umfassend

eine Kathode enthaltend eine Lithiumeinsatzverbindung;

einen nicht wäßrigen Elektrolyt enthaltend ein Lithiumsalz, das in einem Gemisch von nicht wäßrigen Lösungsmitteln gelöst ist; und

eine Anode, die die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung nach den Ansprüchen 1, 10, 17, 22, 24 oder 31 umfaßt, wobei das Alkalimetall Li ist.

60. Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung in einer Elektrode einer elektrochemischen Vorrichtung, wobei die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung umfaßt:

ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Epoxidharzvorläufers bei einer Temperatur über 700°C oder eines Phenolharzvorläufers bei einer Temperatur über 800°C oder eines Kohlenhydratvorläufers oder eines Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur von über 800°C, wobei der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2; und Atome eines Alkalimetalls, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

61. Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung in einer Elektrode einer elektrochemischen Vorrichtung, wobei die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung umfaßt:

ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Epoxidharzvorläufers bei einer Temperatur über 700°C, wobei der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2; und

Atome eines Alkalimetalls, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

62. Verwendung der kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung nach Anspruch 61, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidharzvorläufer ein Novolac Epoxidharz ist.

63. Verwendung der kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung nach Anspruch 61, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidharzvorläufer ein Bisphenol A Epoxidharz ist.

64. Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung in einer Elektrode einer elektrochemischen Vorrichtung, wobei die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung umfaßt:

ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Phenolharzvorläufers bei einer Temperatur über 800°C, wobei der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als

etwa 2,2; und

Atome eines Alkalimetalls, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

65. Verwendung der kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung nach Anspruch 64, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer vom Novolac-Typ ist.

66. Verwendung der kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung nach Anspruch 64, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenolharzvorläufer vom Resol-Typ ist.

67. Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung in einer Elektrode einer elektrochemischen Vorrichtung, wobei die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung umfaßt:

ein praegraphitisches kohlenstoffhaltiges Wirtmaterial, hergestellt durch Pyrolysieren eines Kohlenhydratvorläufers oder eines Kohlenhydrat-enthaltenden Vorläufers bei einer Temperatur über 800°C, wobei der empirische Parameter R, ermittelt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm und definiert als die {002} Pikhöhe, geteilt durch das Hintergrundniveau, geringer ist als etwa 2,2; und

Atome eines Alkalimetalls, die in das kohlenstoffhaltige Wirtmaterial eingesetzt sind.

68. Verwendung der kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung nach Anspruch 67, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenhydratvorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Zucker, Stärke und Zellulose besteht.

69. Verwendung der kohlenstoffhaltigen Einsatzverbindung nach Anspruch 61, 64 oder 67, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall Lithium und die elektrochemische Vorrichtung eine nicht wäßrige Batterie ist, wobei die Batterie eine Kathode, die eine Lithiumeinsatzverbindung enthält, einen nicht wäßrigen Batterieelektrolyten, der ein Lithiumsalz enthält, gelöst in einem Gemisch aus nicht wäßrigen Lösungsmitteln, und eine Anode, die die kohlenstoffhaltige Einsatzverbindung aufweist, umfaßt.

Hierzu 30 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

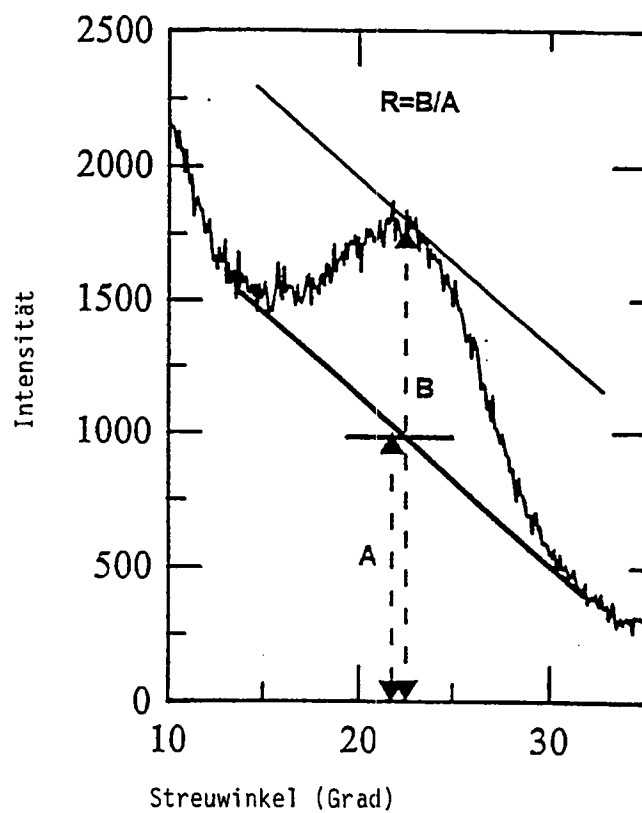


FIG. 1

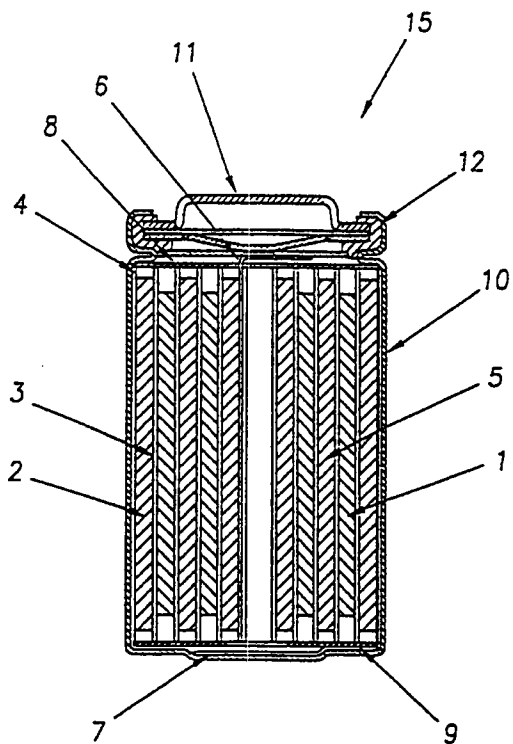
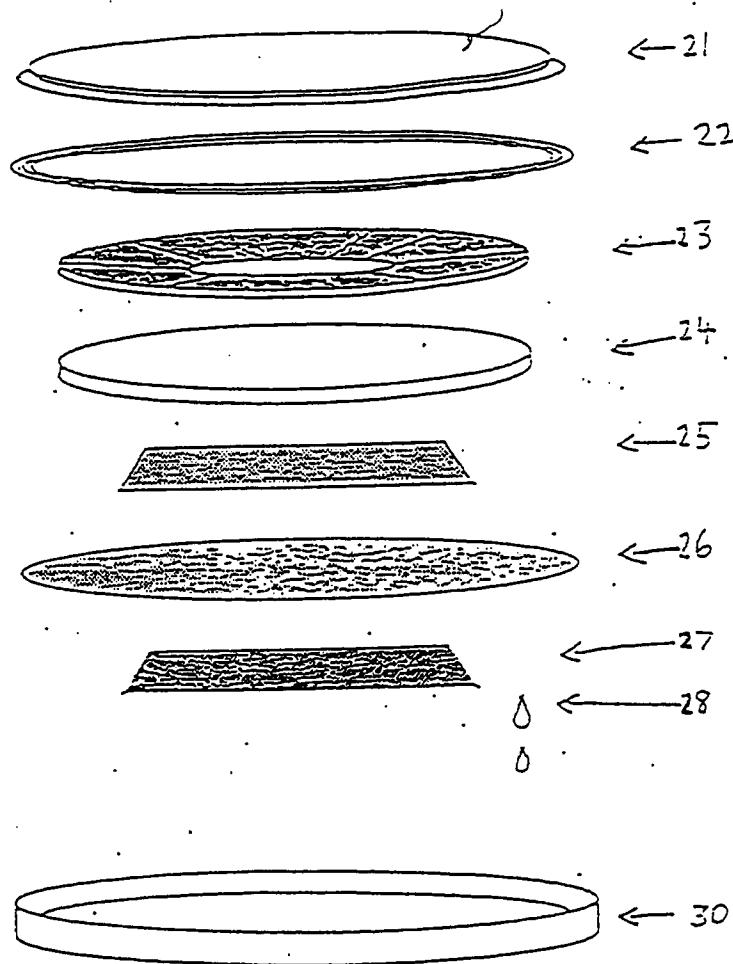
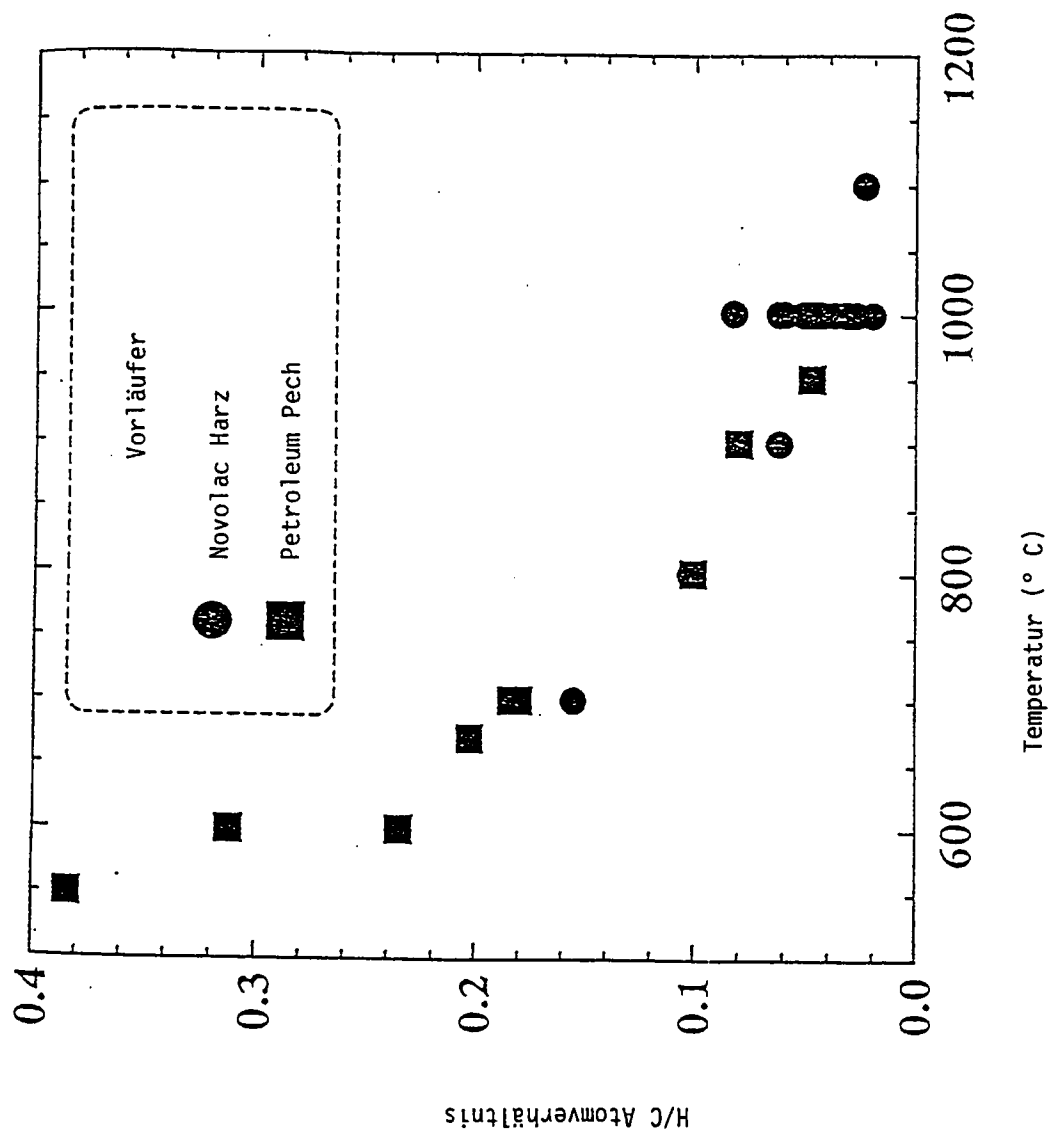


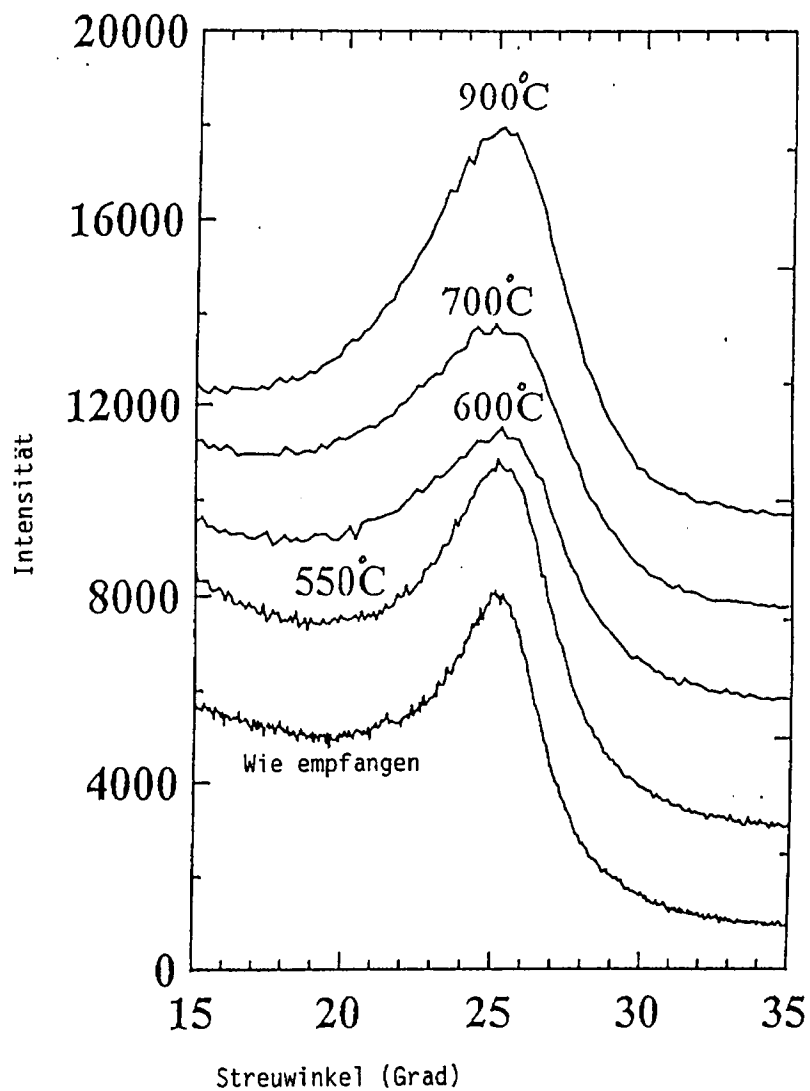
FIG. 2



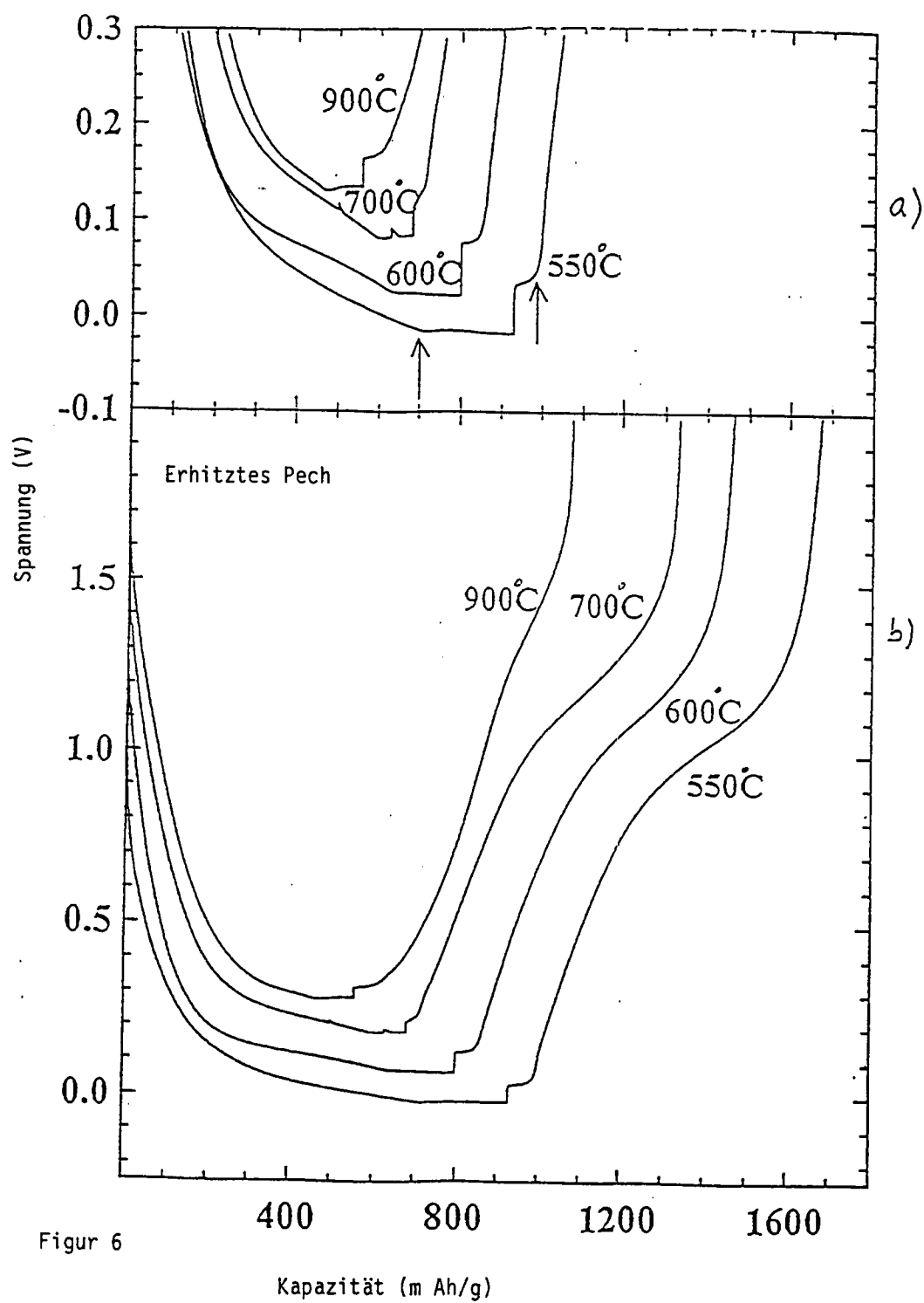
Figur 3

Figur 4

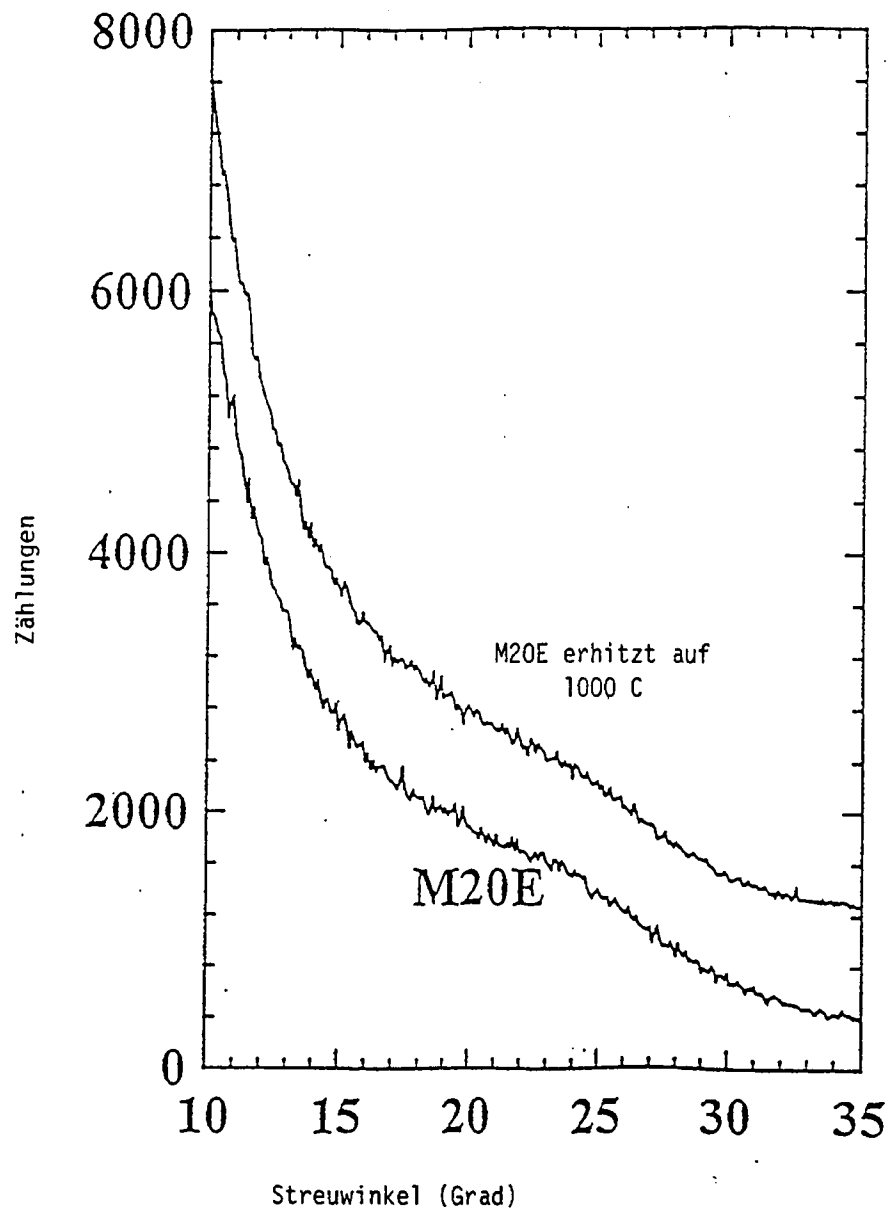




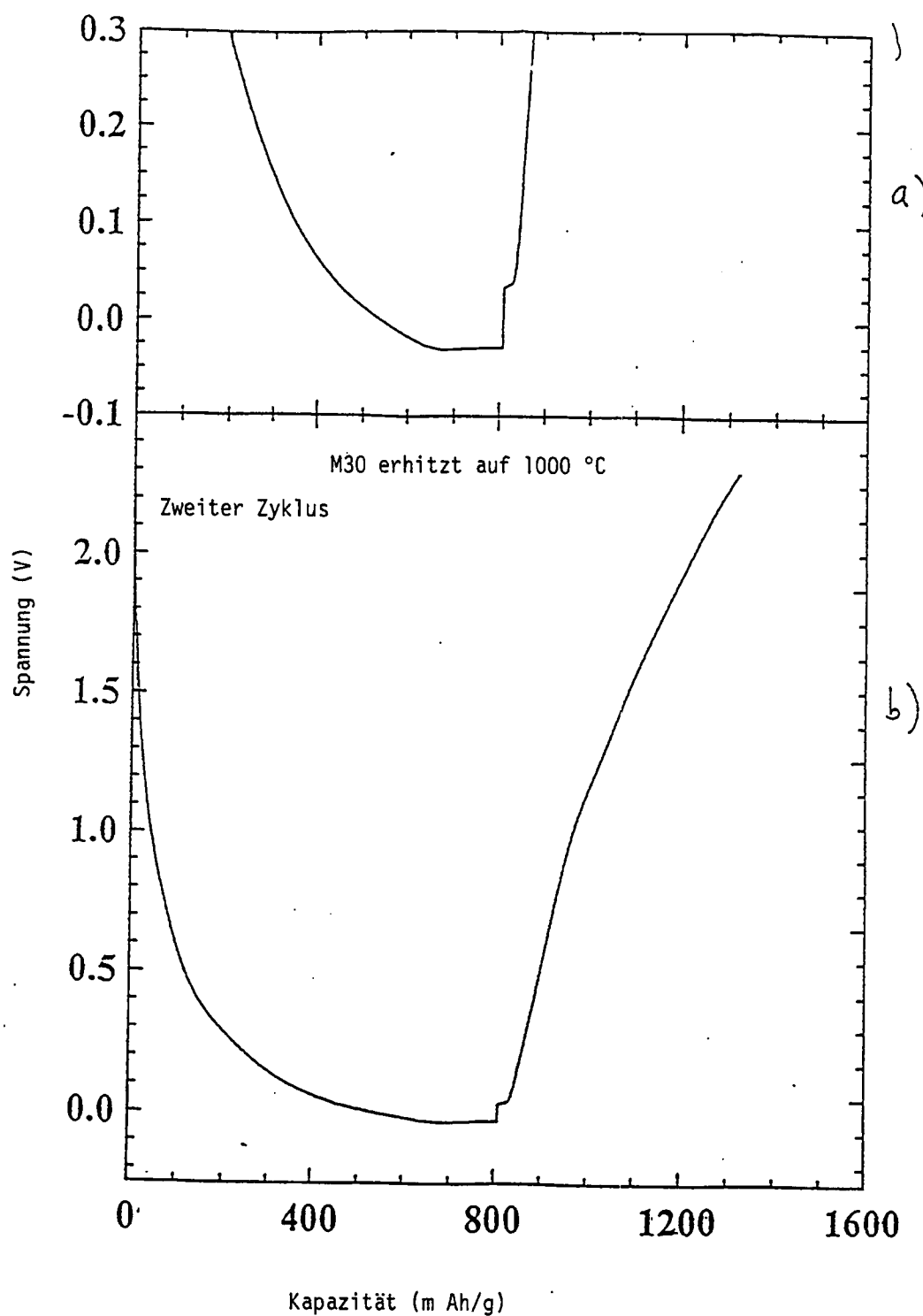
Figur 5



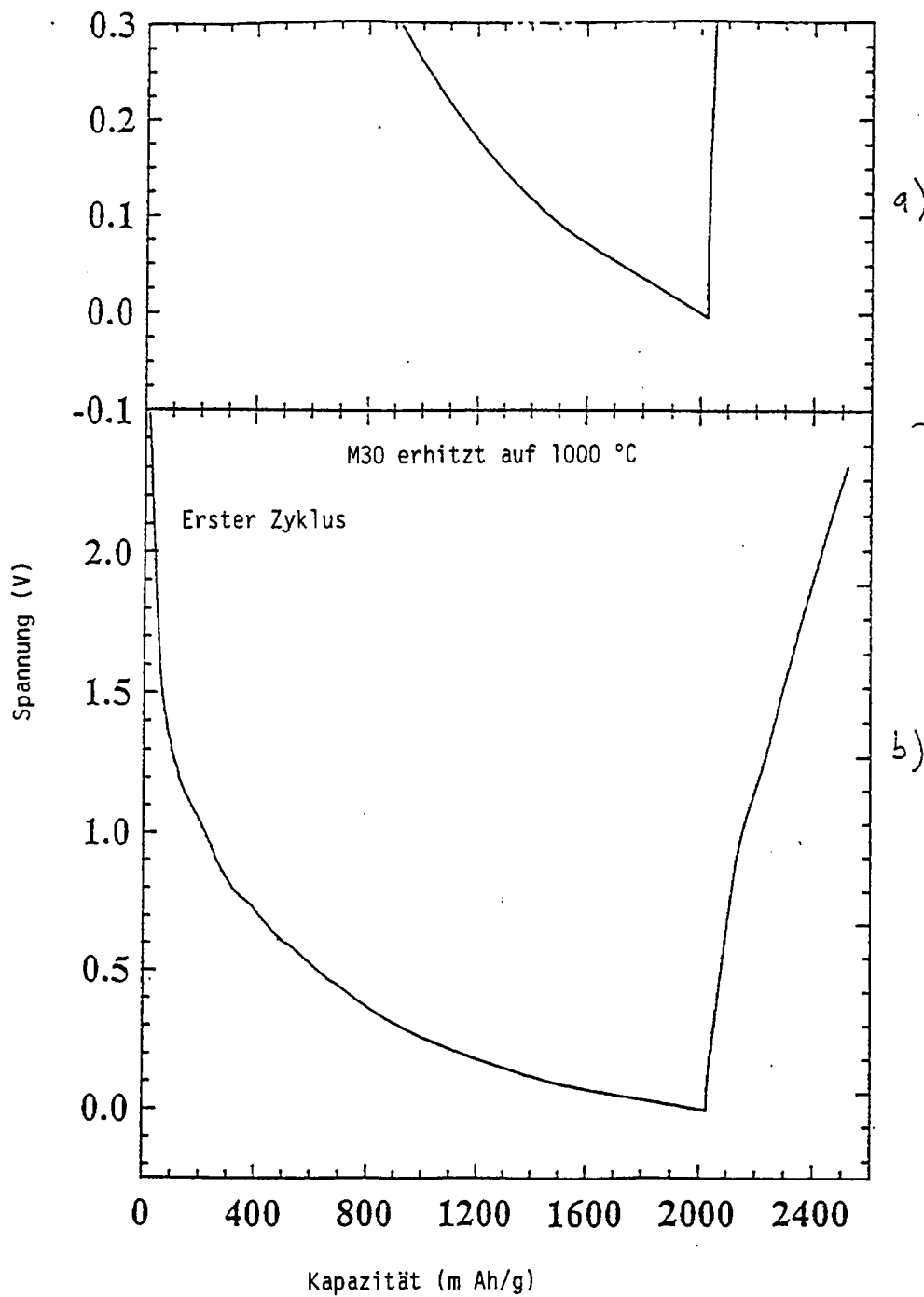
Figur 6



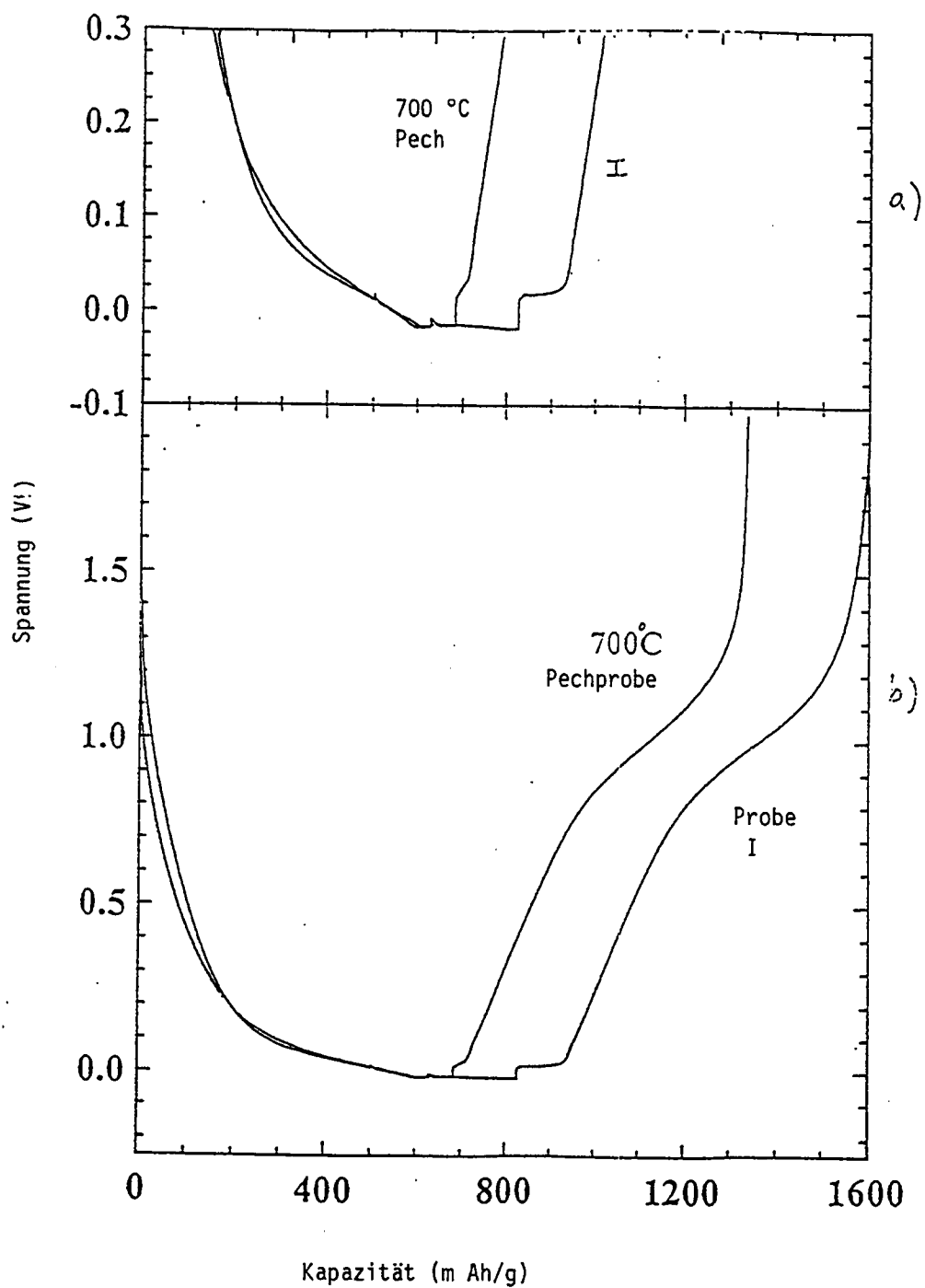
Figur 7



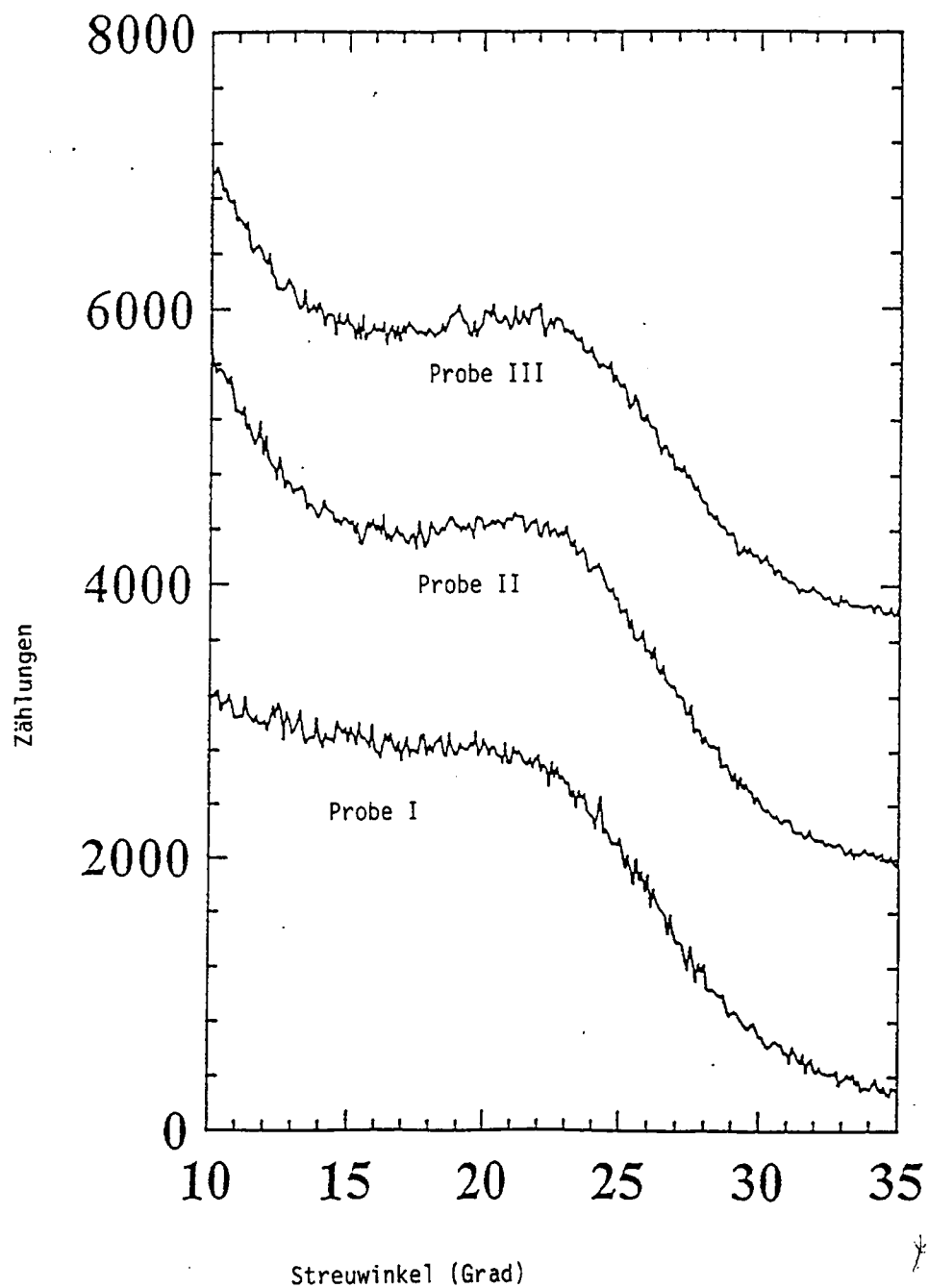
Figur 8



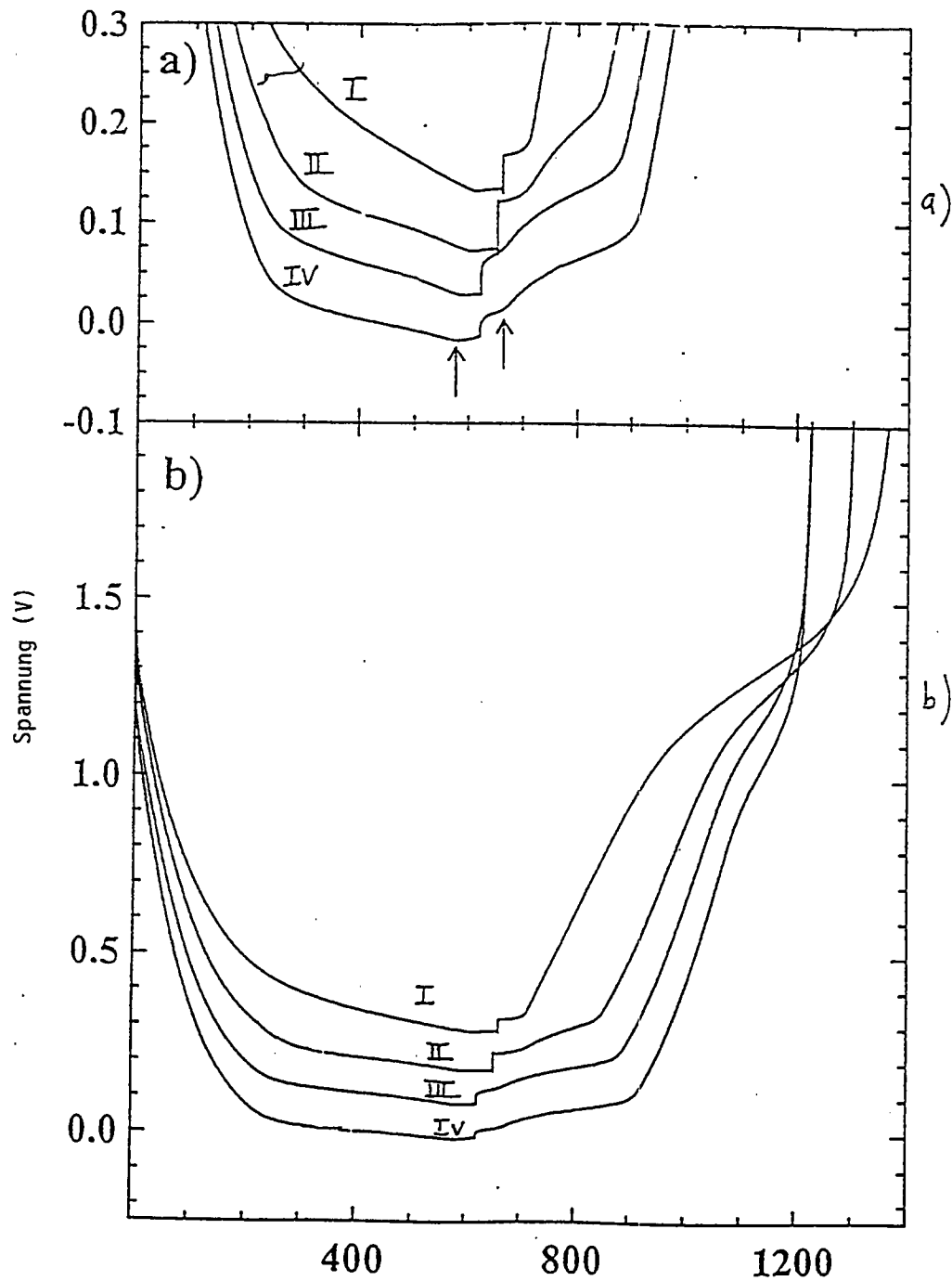
Figur 9



Figur 10

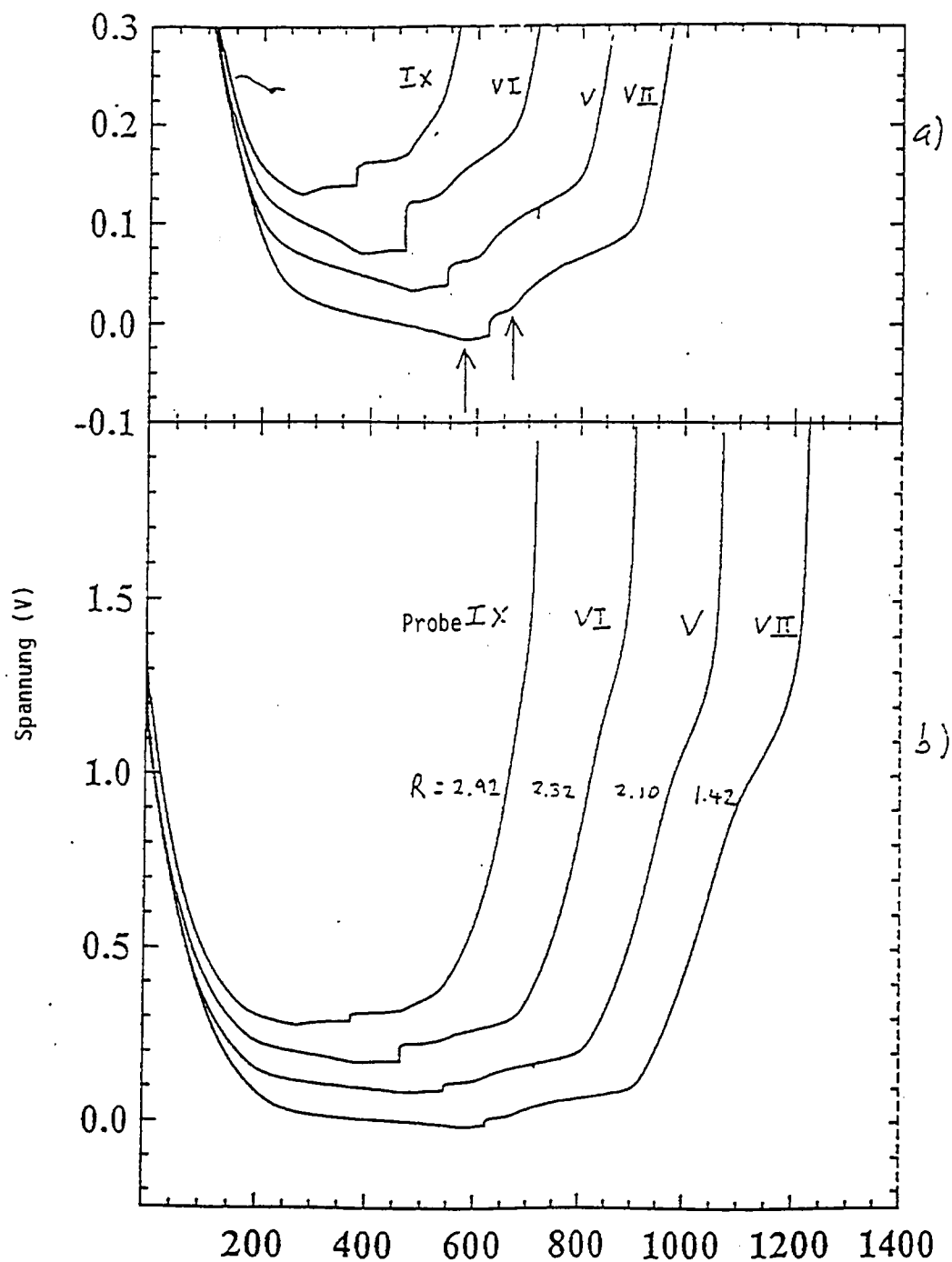


Figur 11

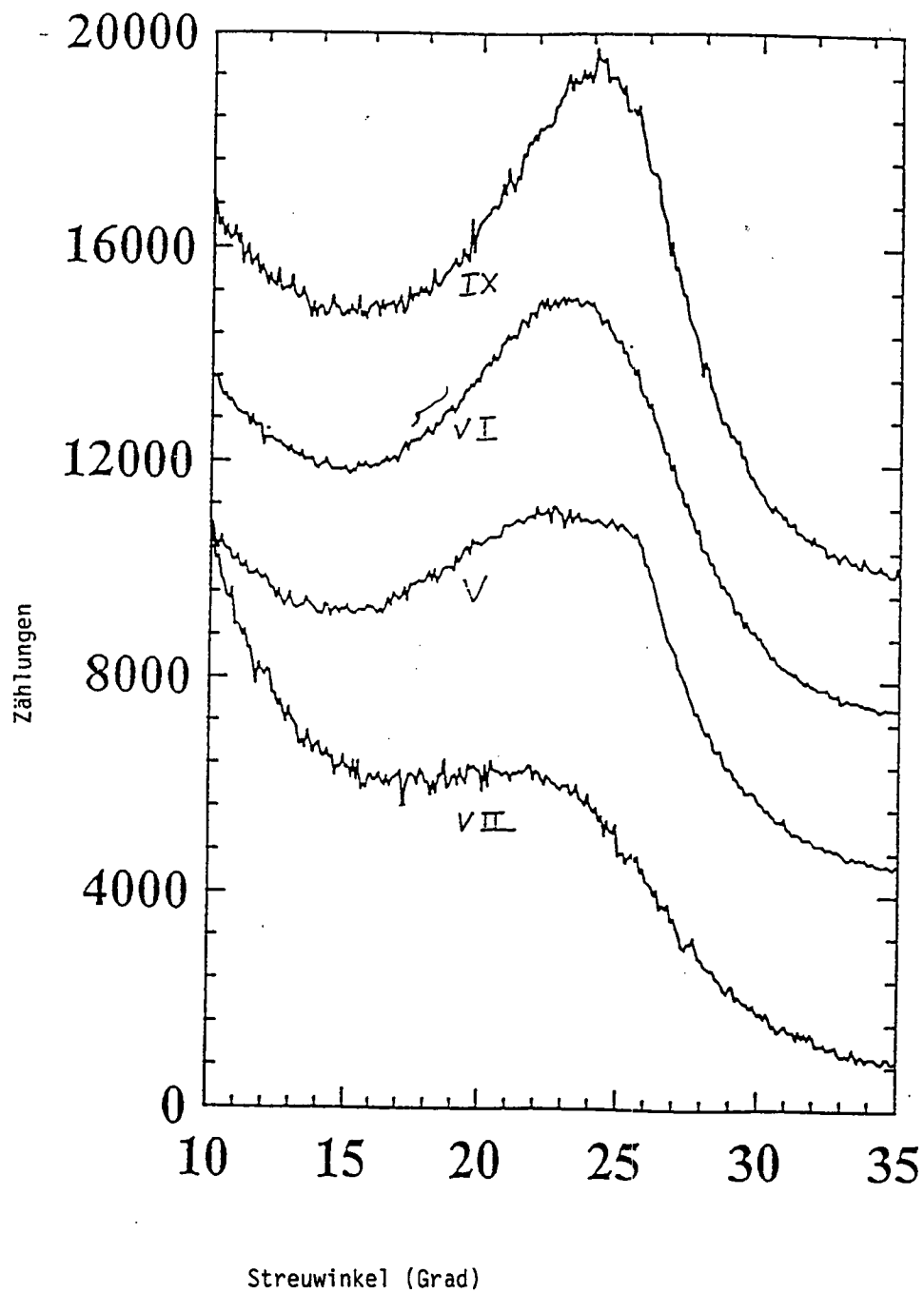


Figur 12

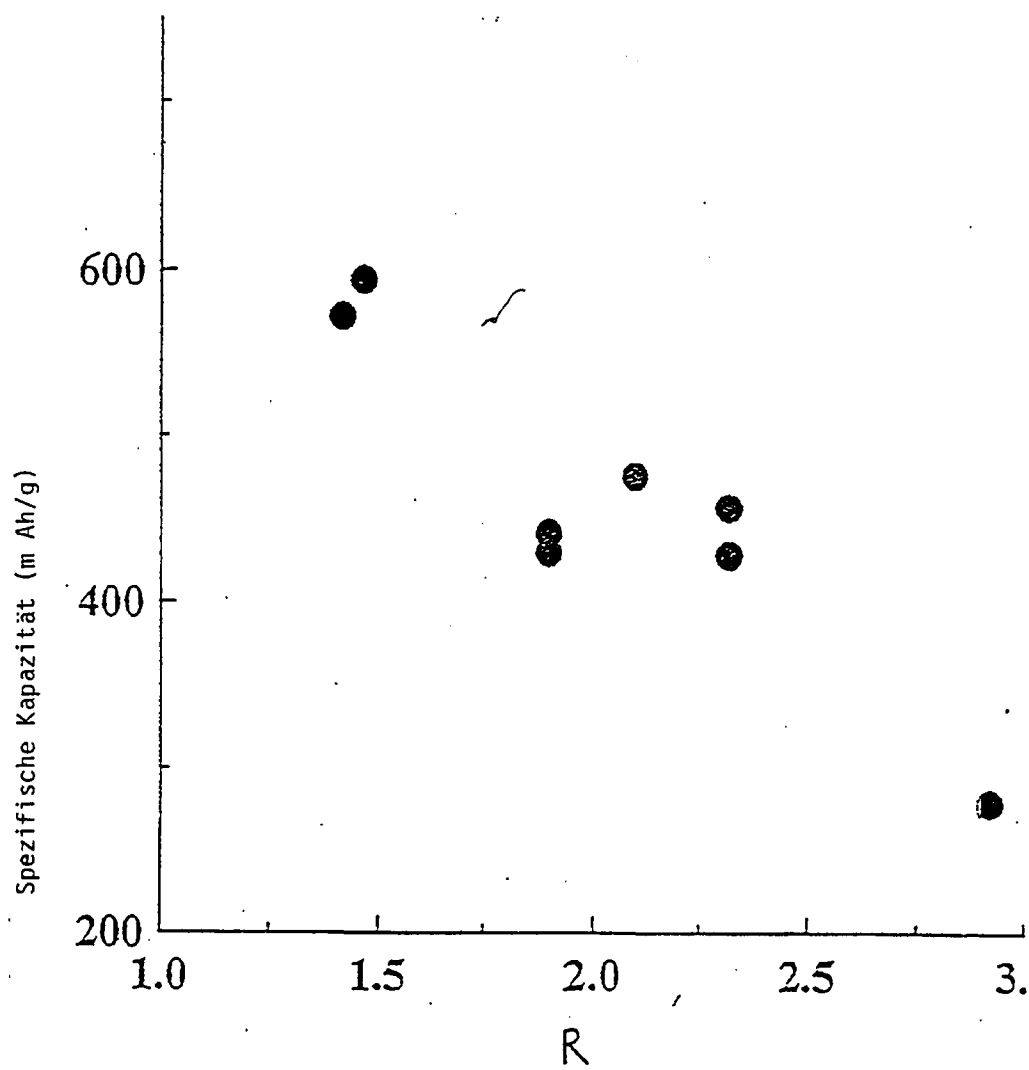
Kapazität (m Ah/g)



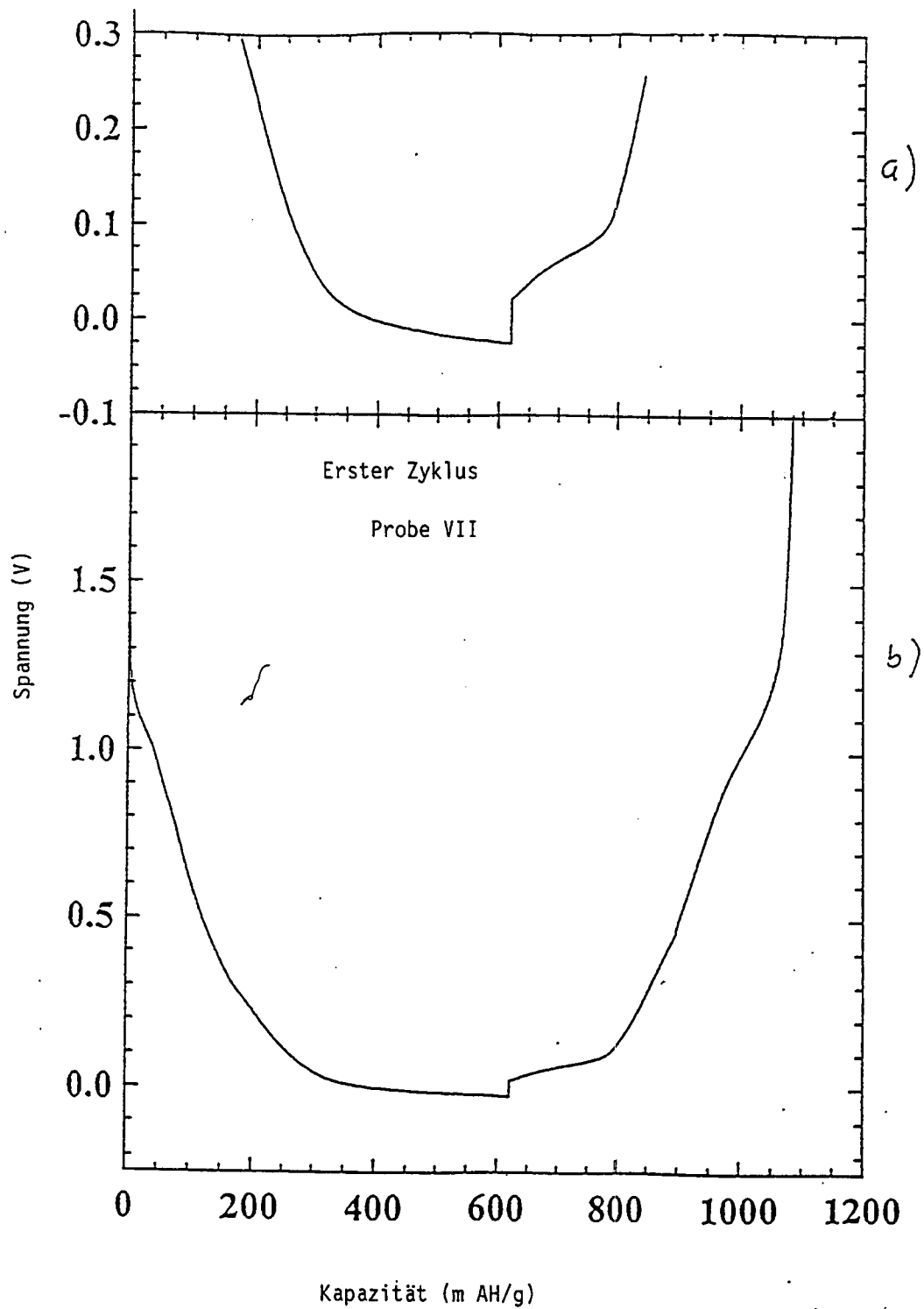
Figur-13 Kapazität (m Ah/g)



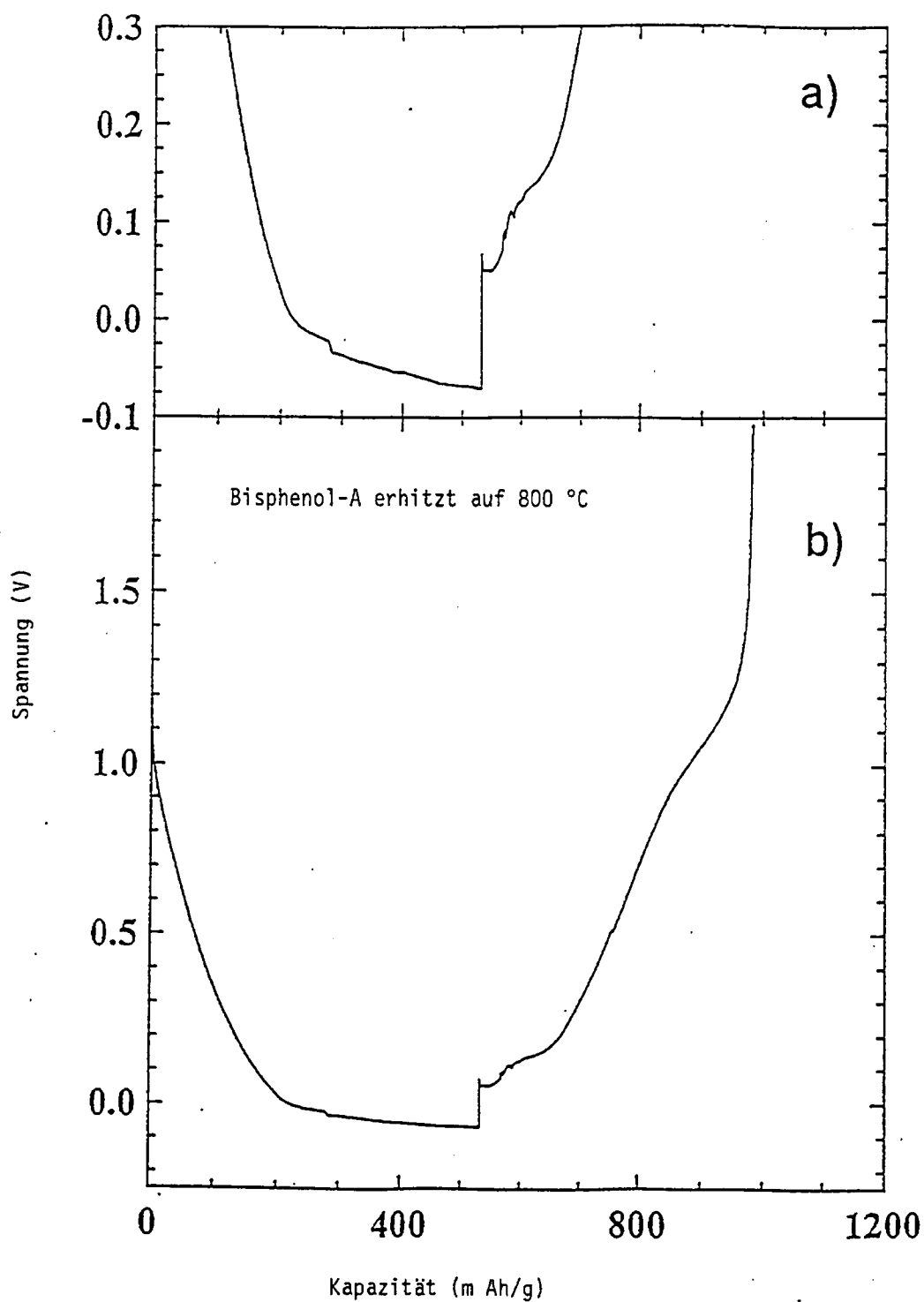
Figur 14



Figur 15



Figur 16



Figur 17

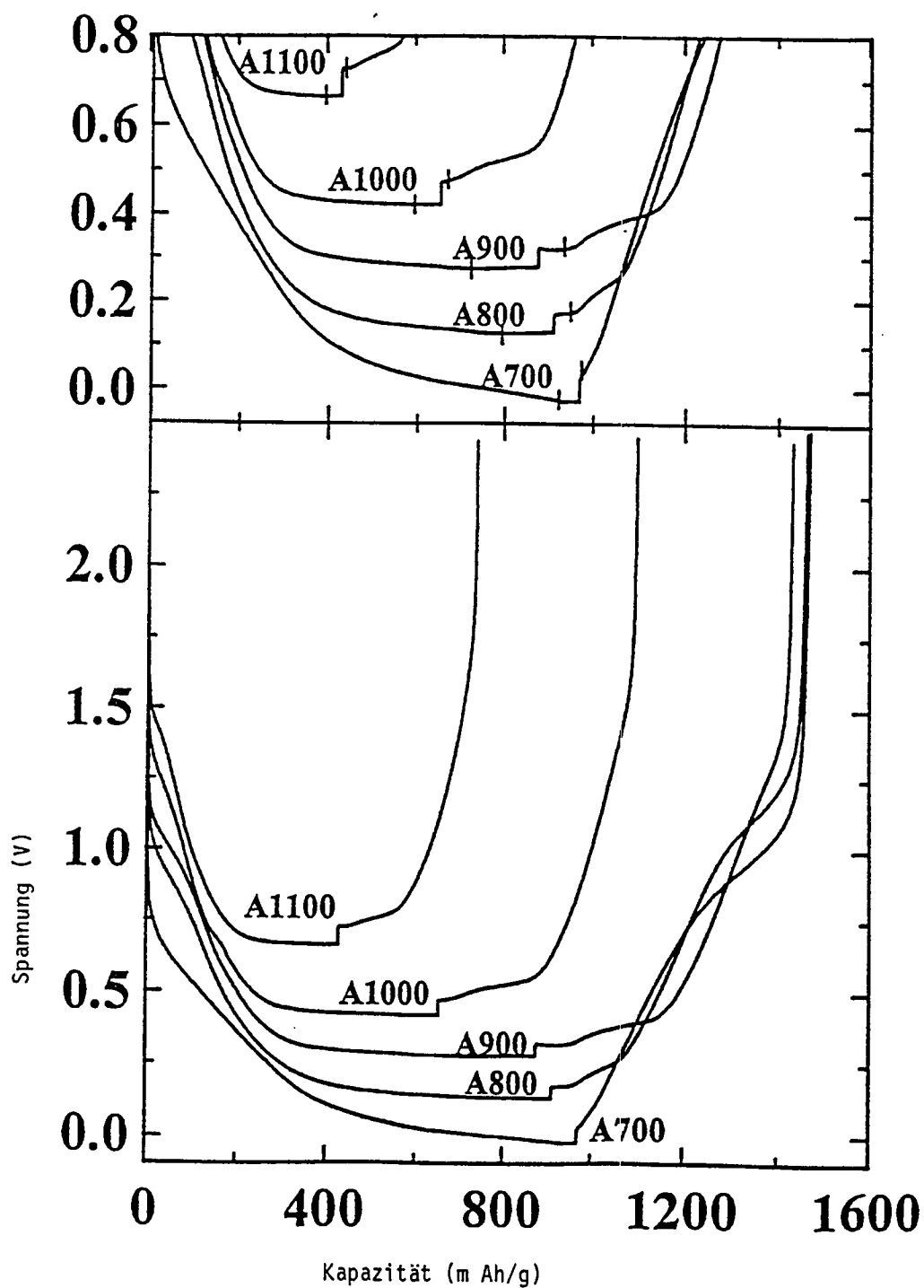


FIG. 18a

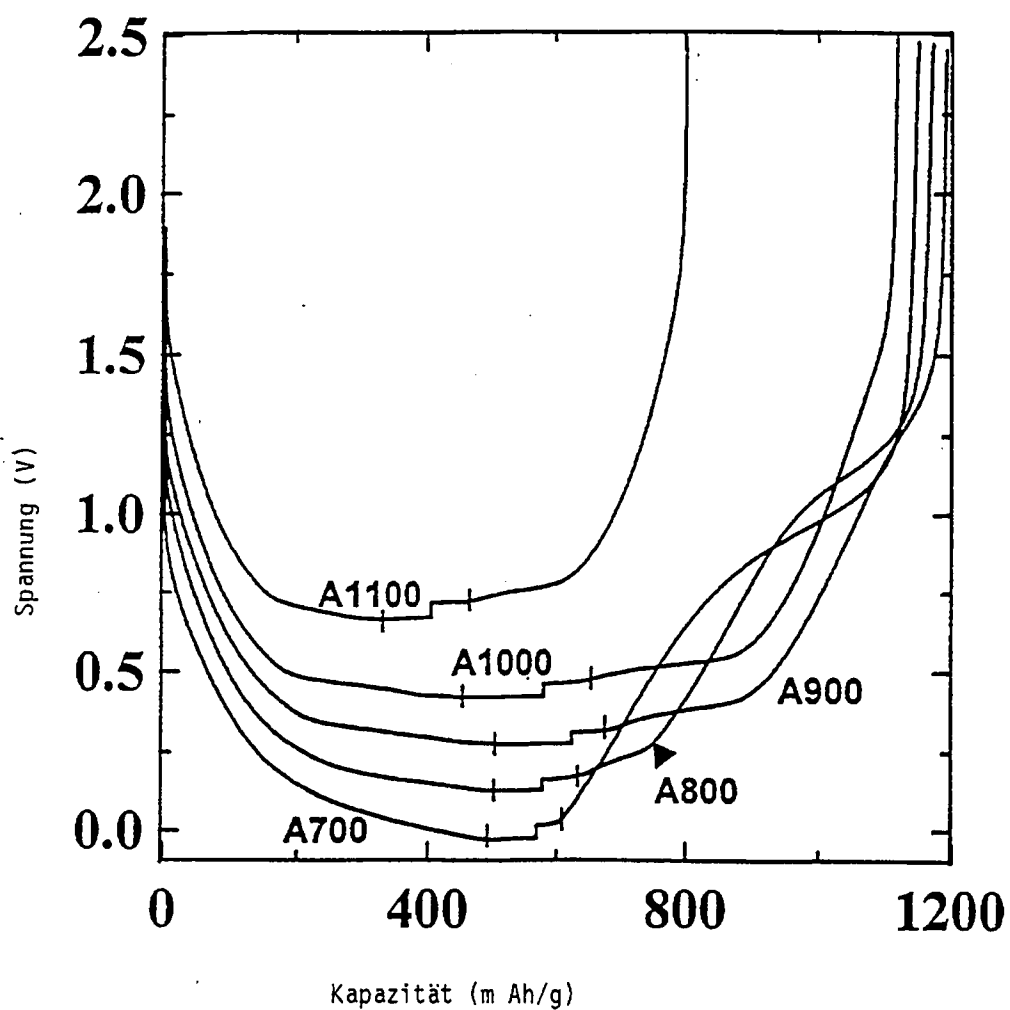


FIG. 18b

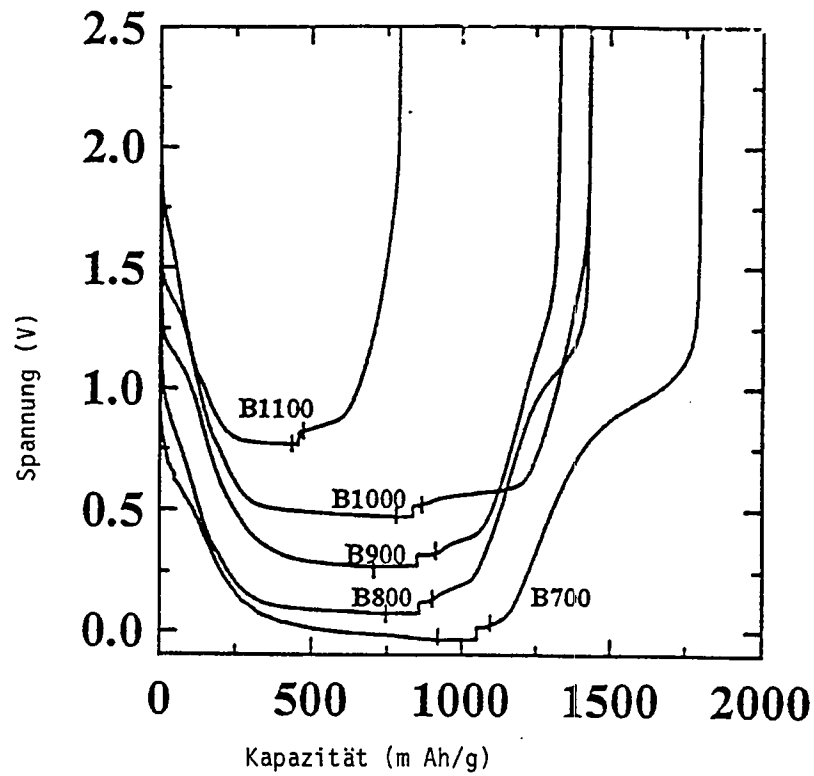


FIG. 19a

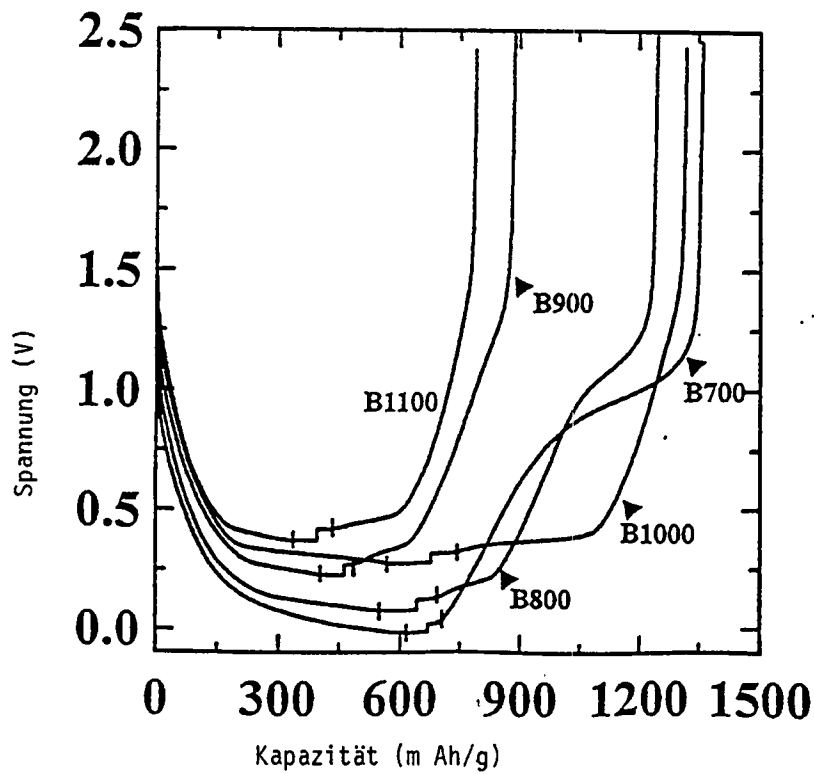


FIG. 19b

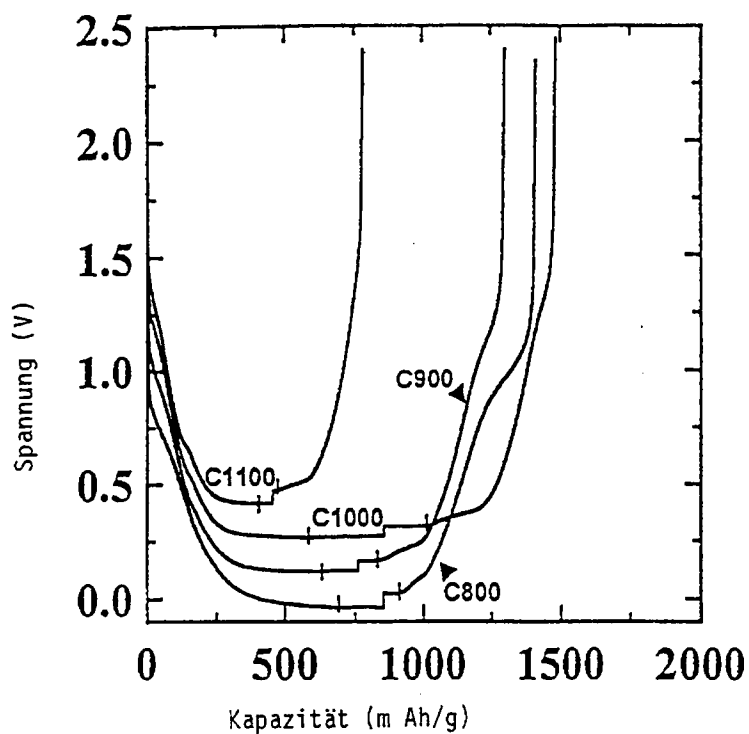


FIG. 20a

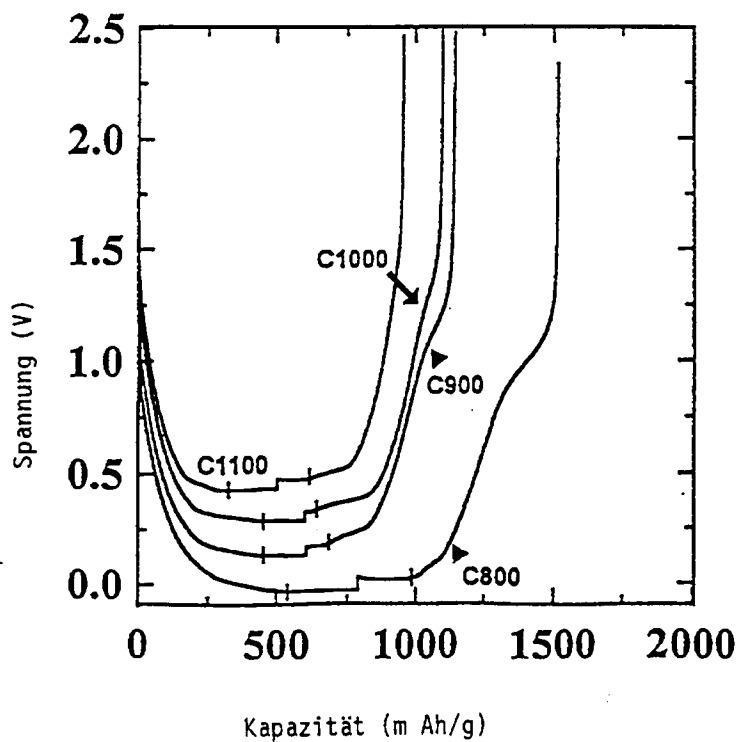


FIG. 20b

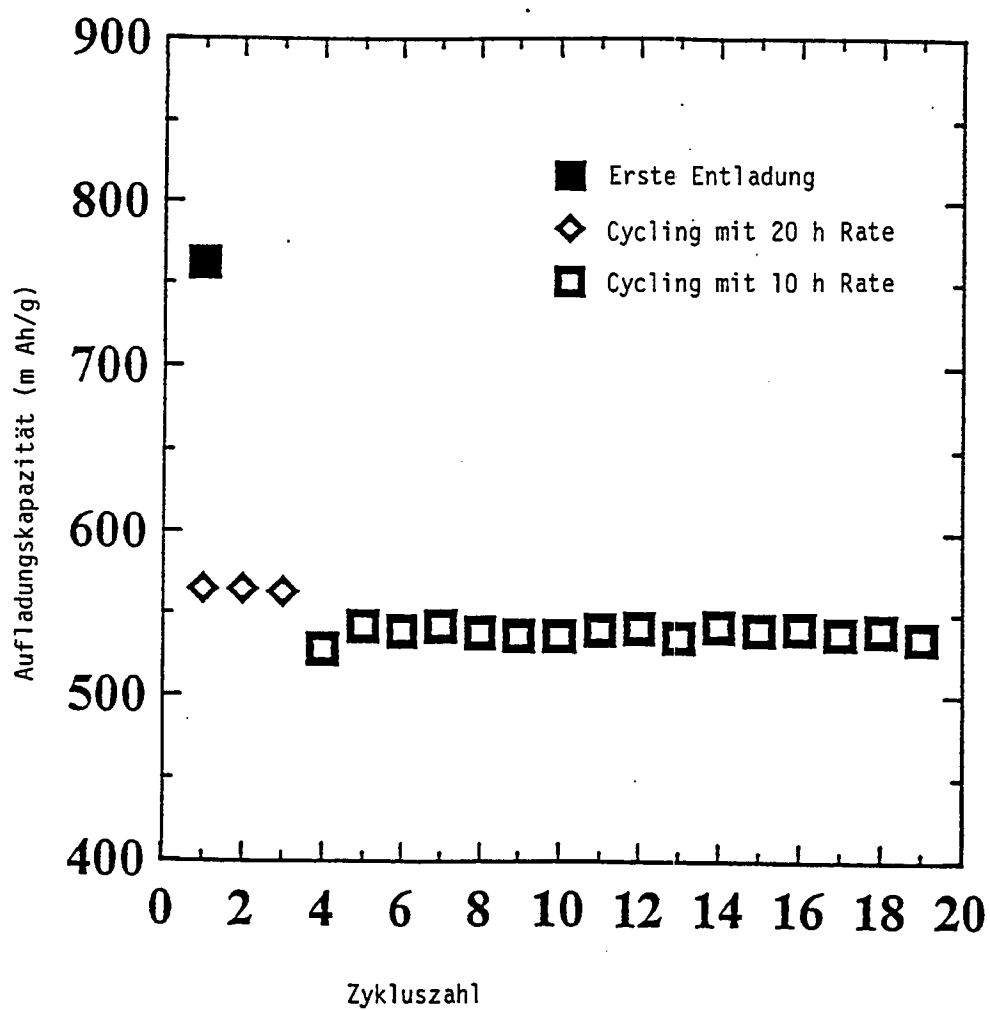


FIG. 21

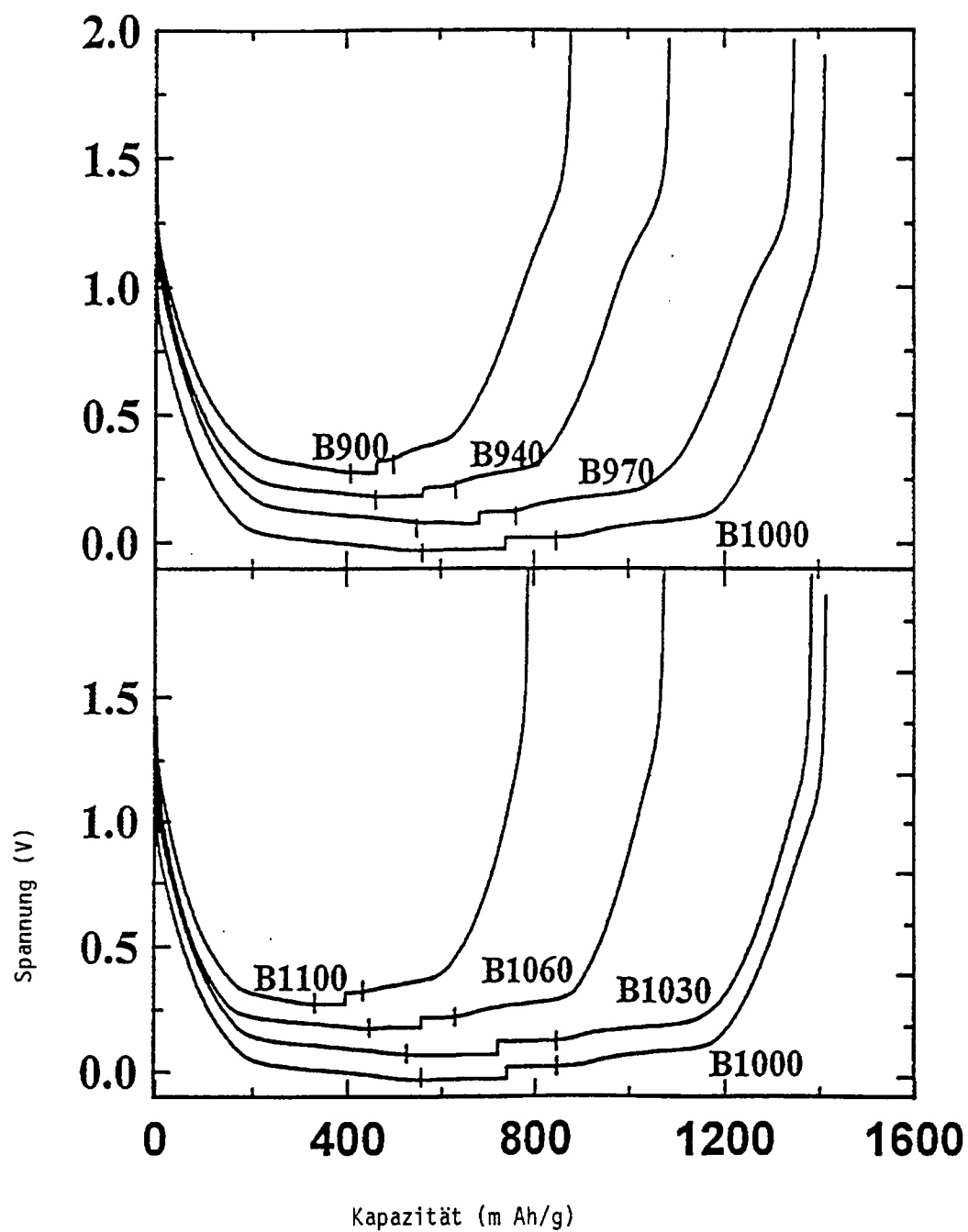


FIG. 22

FIG. 23

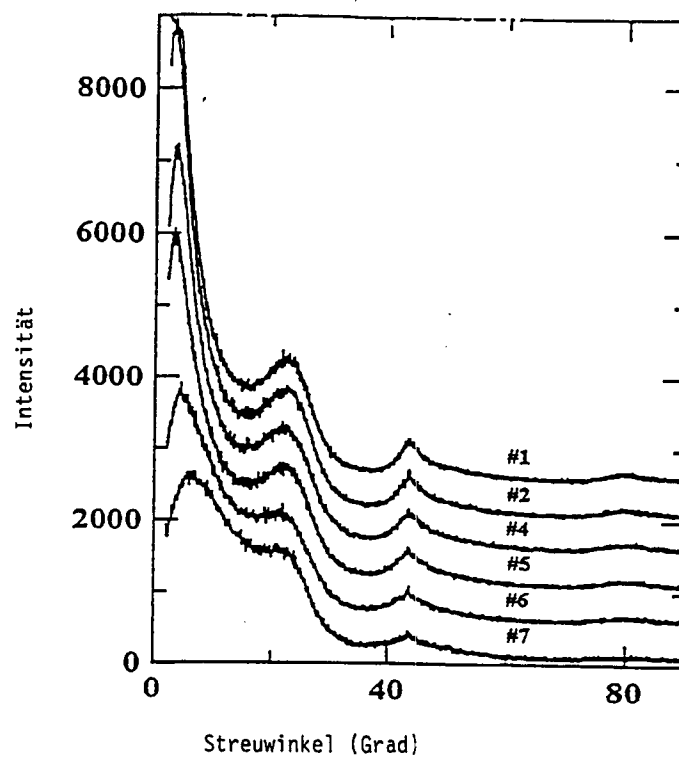
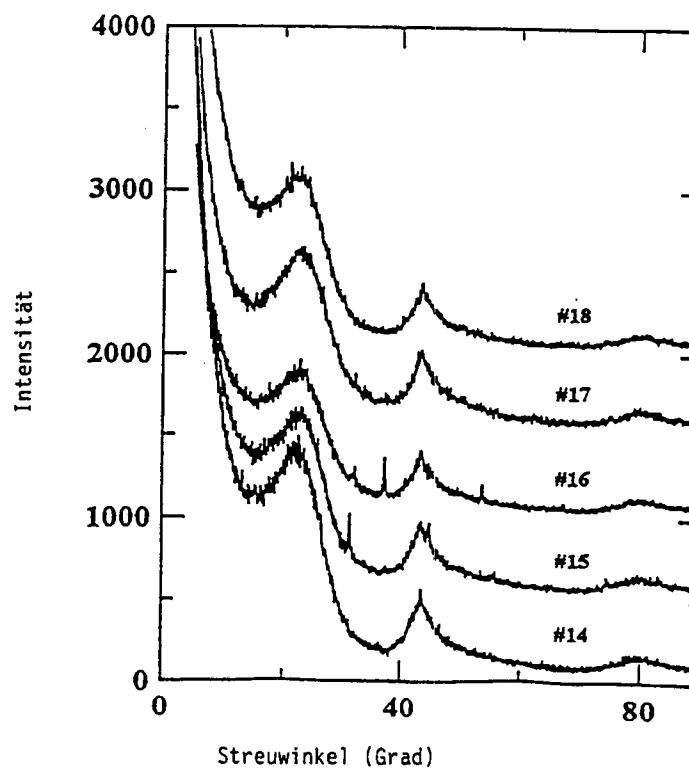


FIG. 24



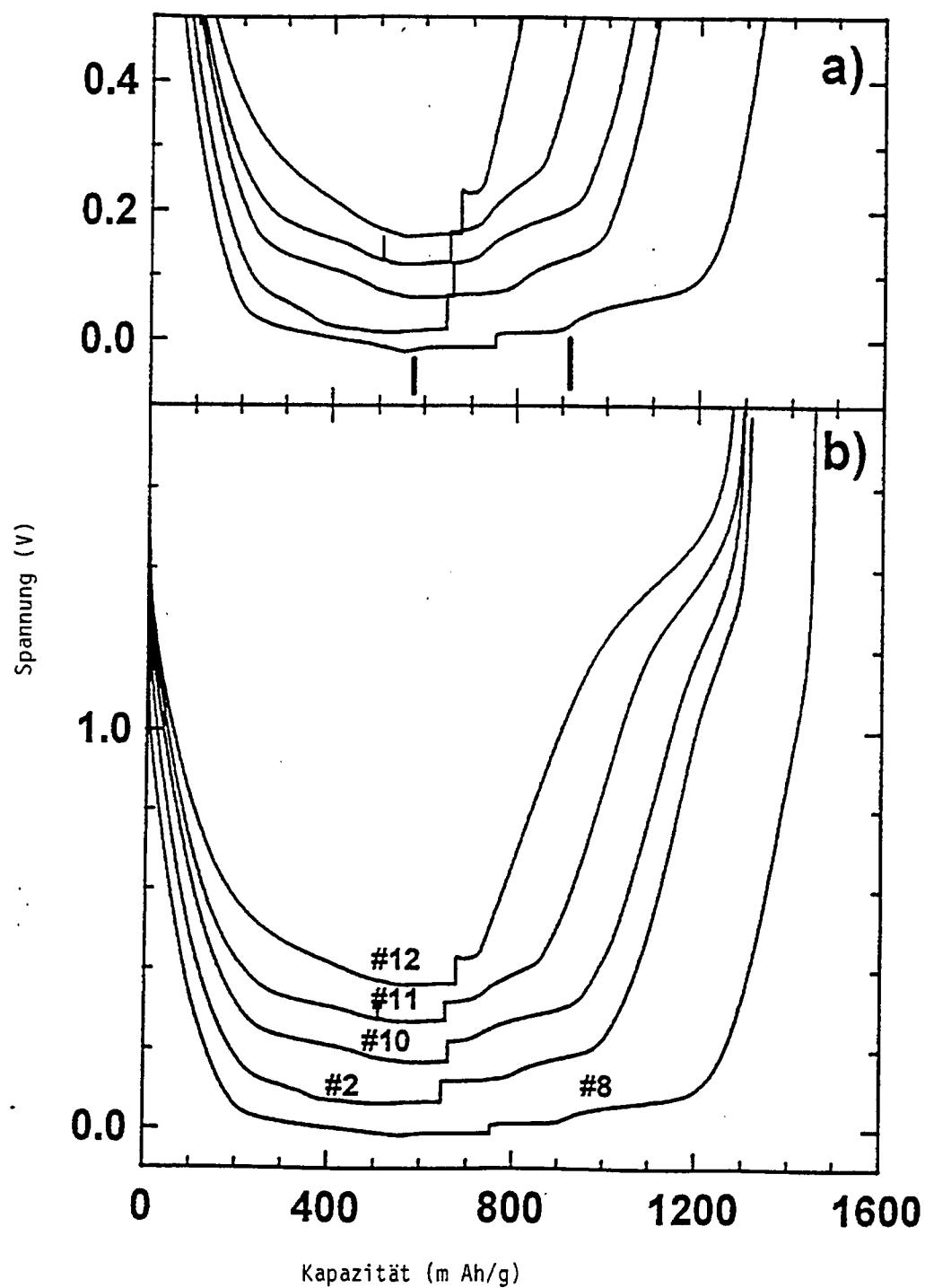


FIG. 25

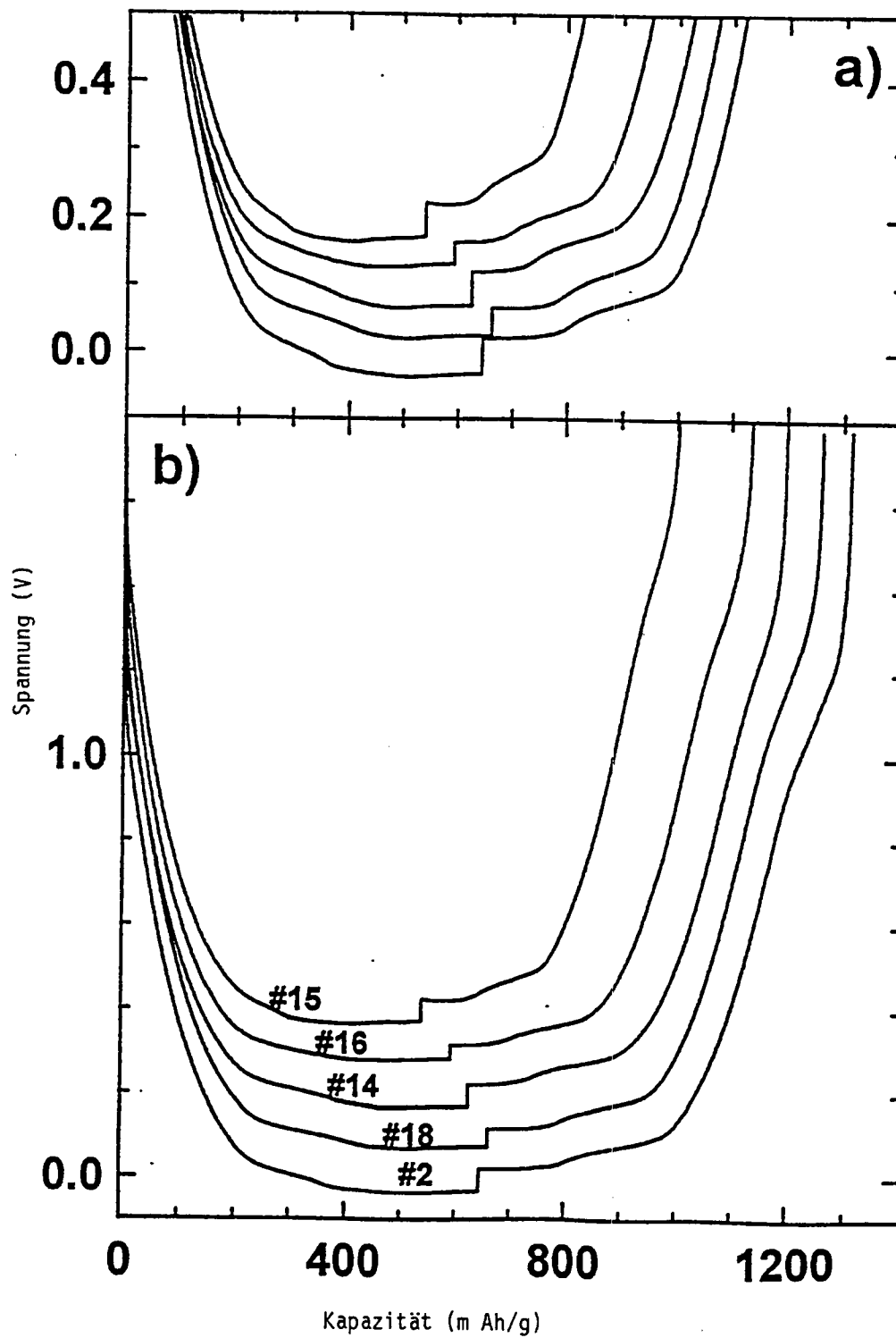


FIG. 26

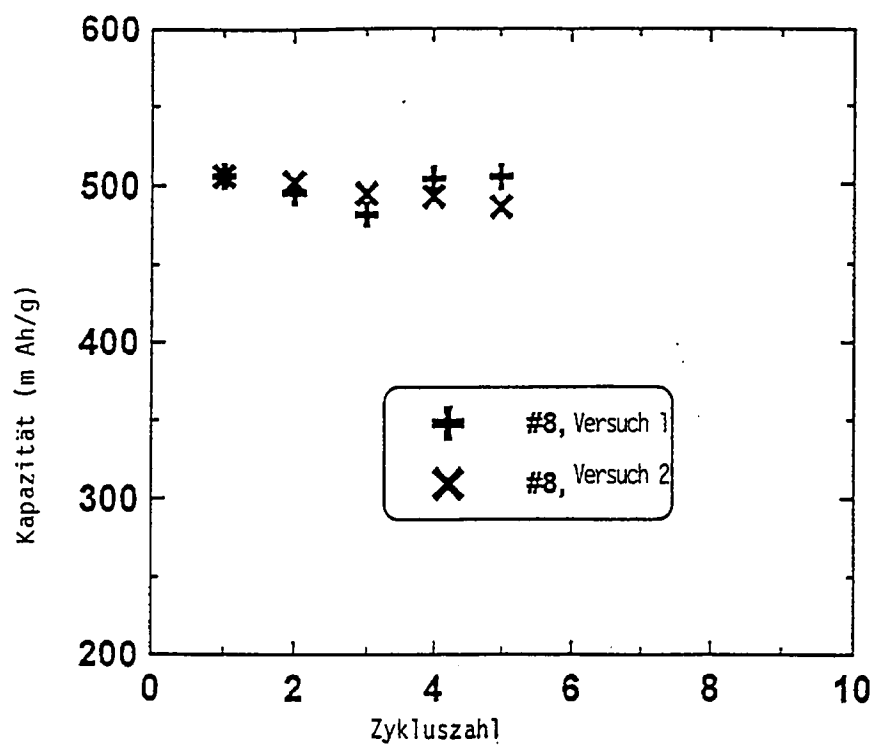


FIG. 27

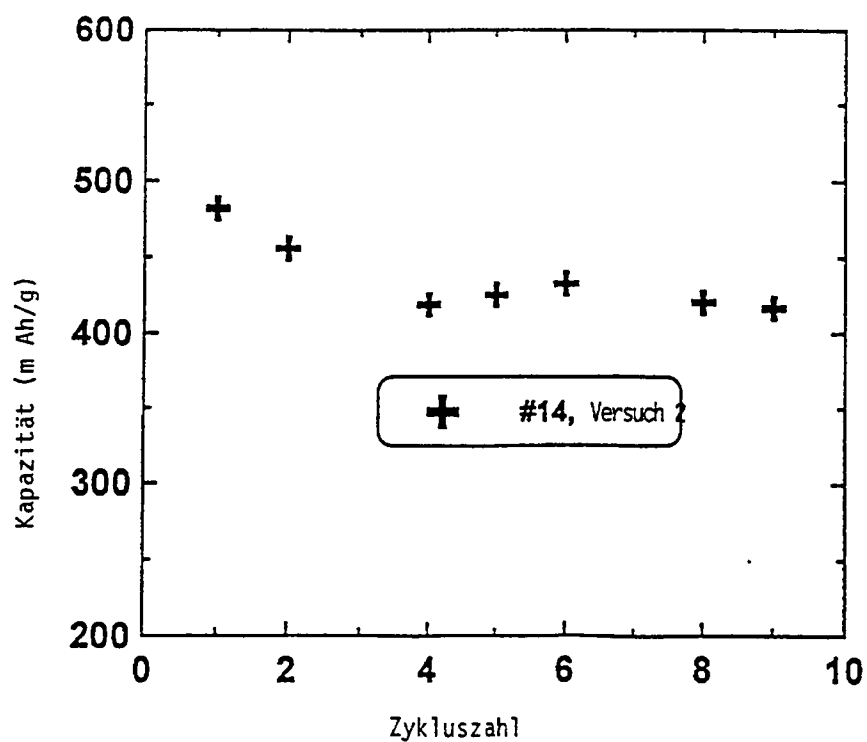


FIG. 28

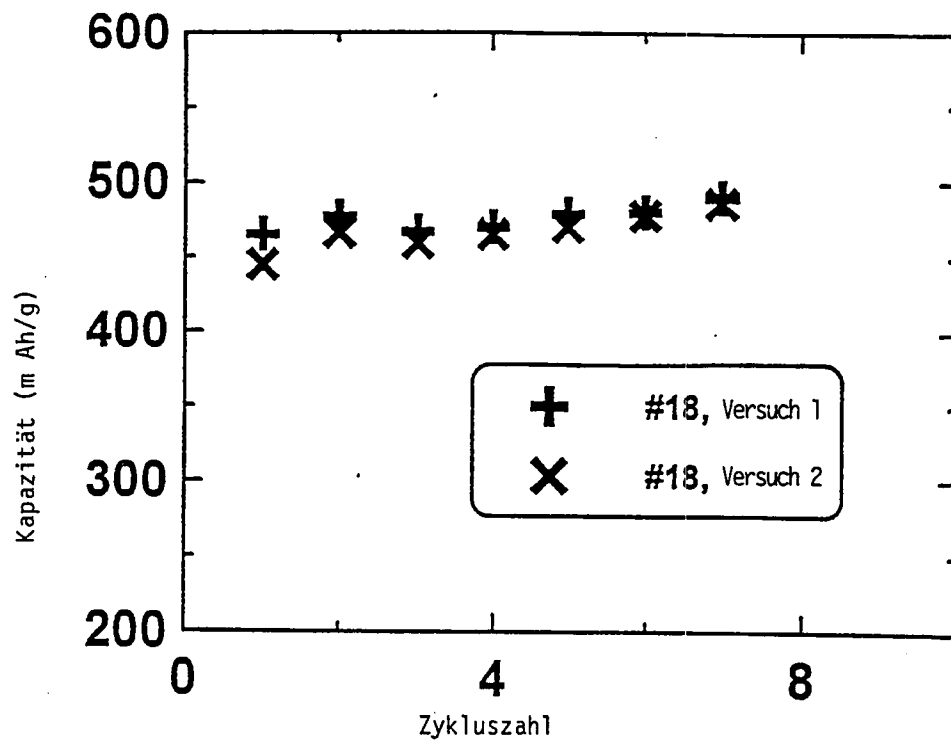


FIG. 29

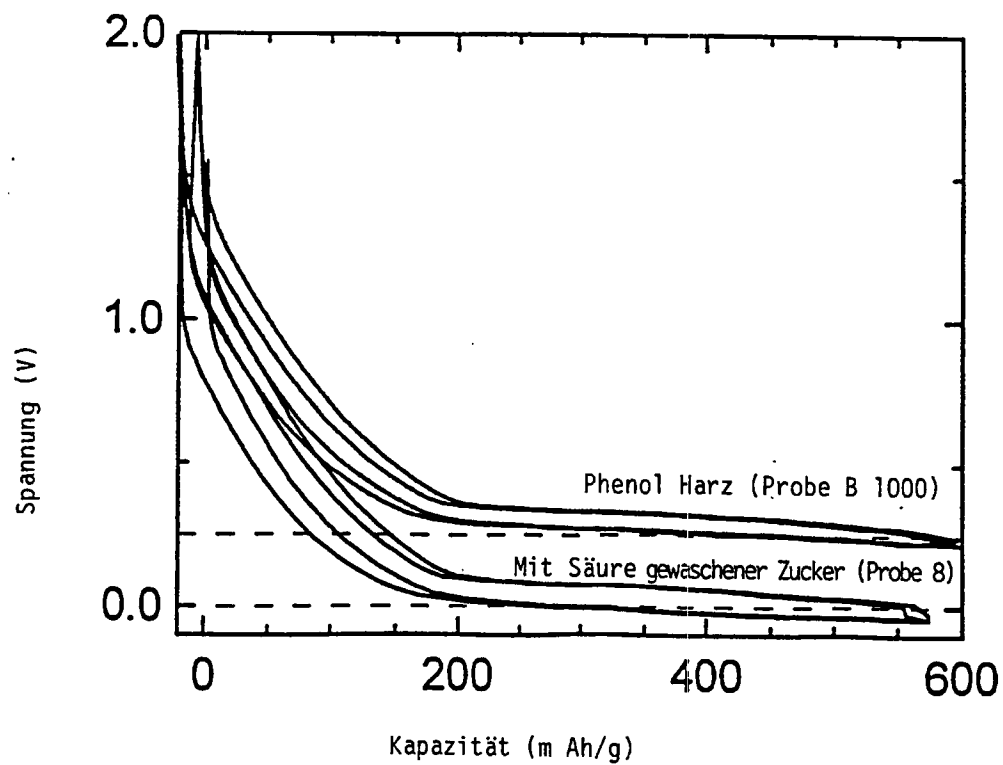


FIG. 30

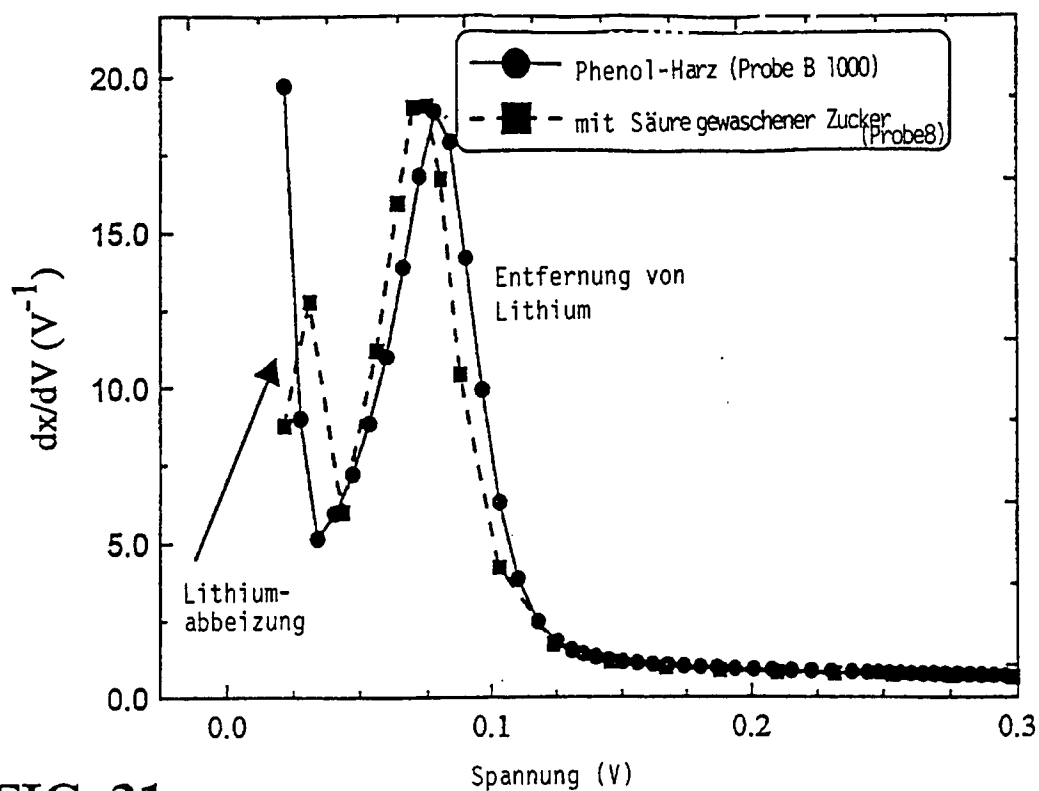


FIG. 31

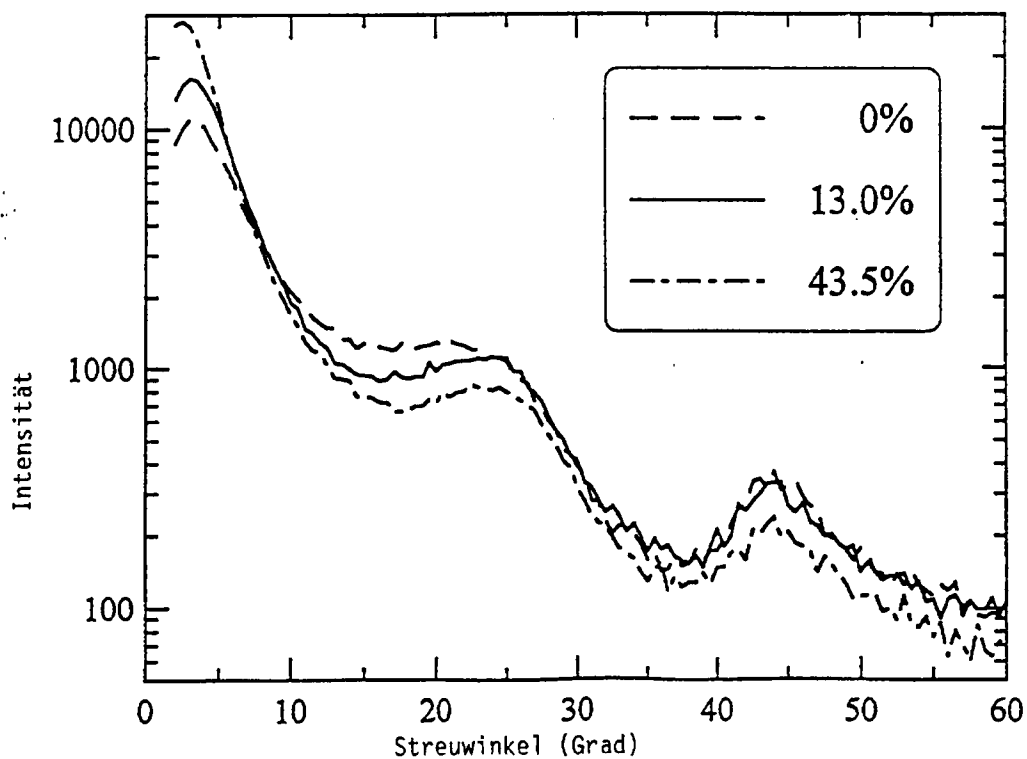


FIG. 32

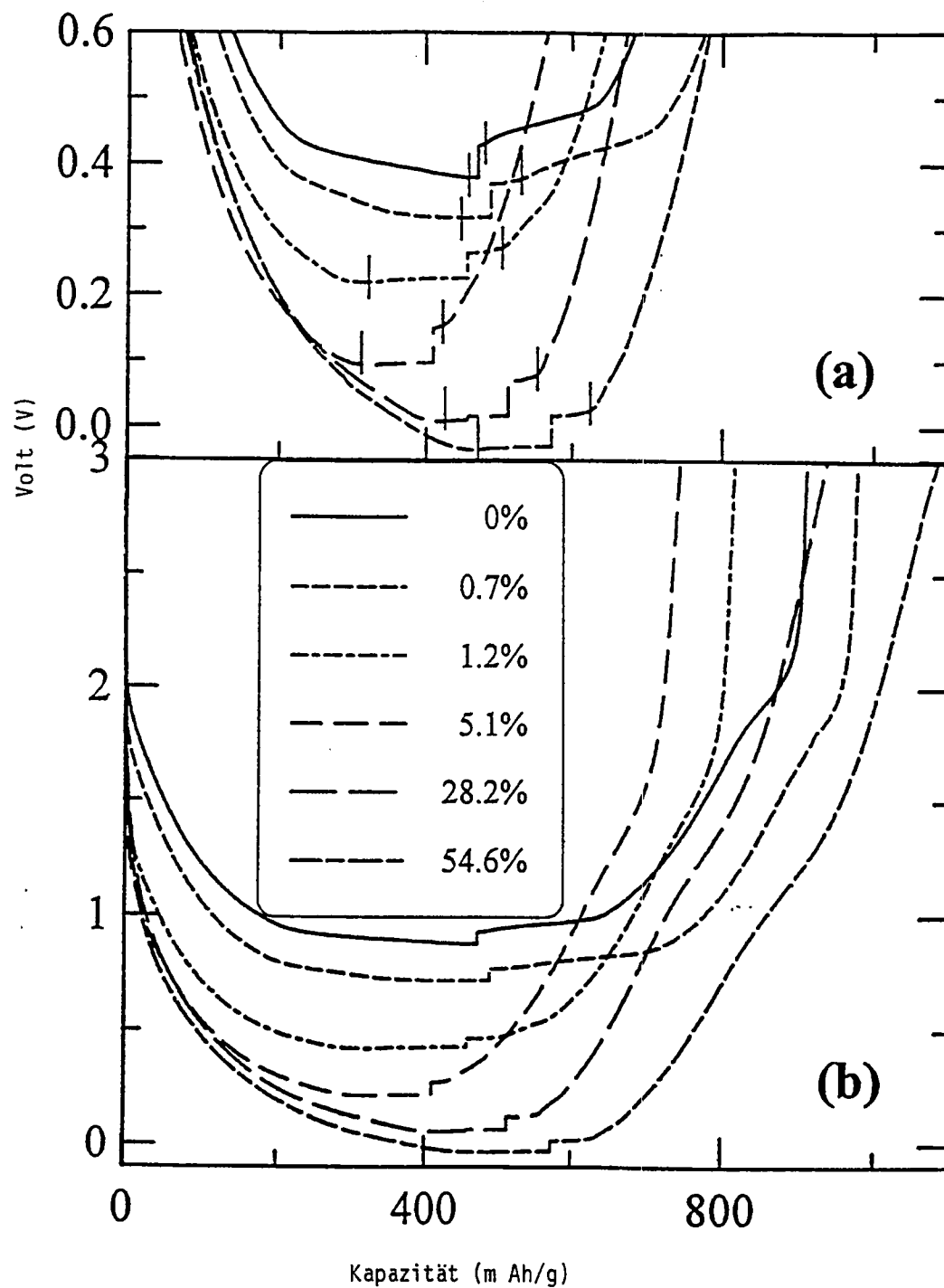


FIG. 33

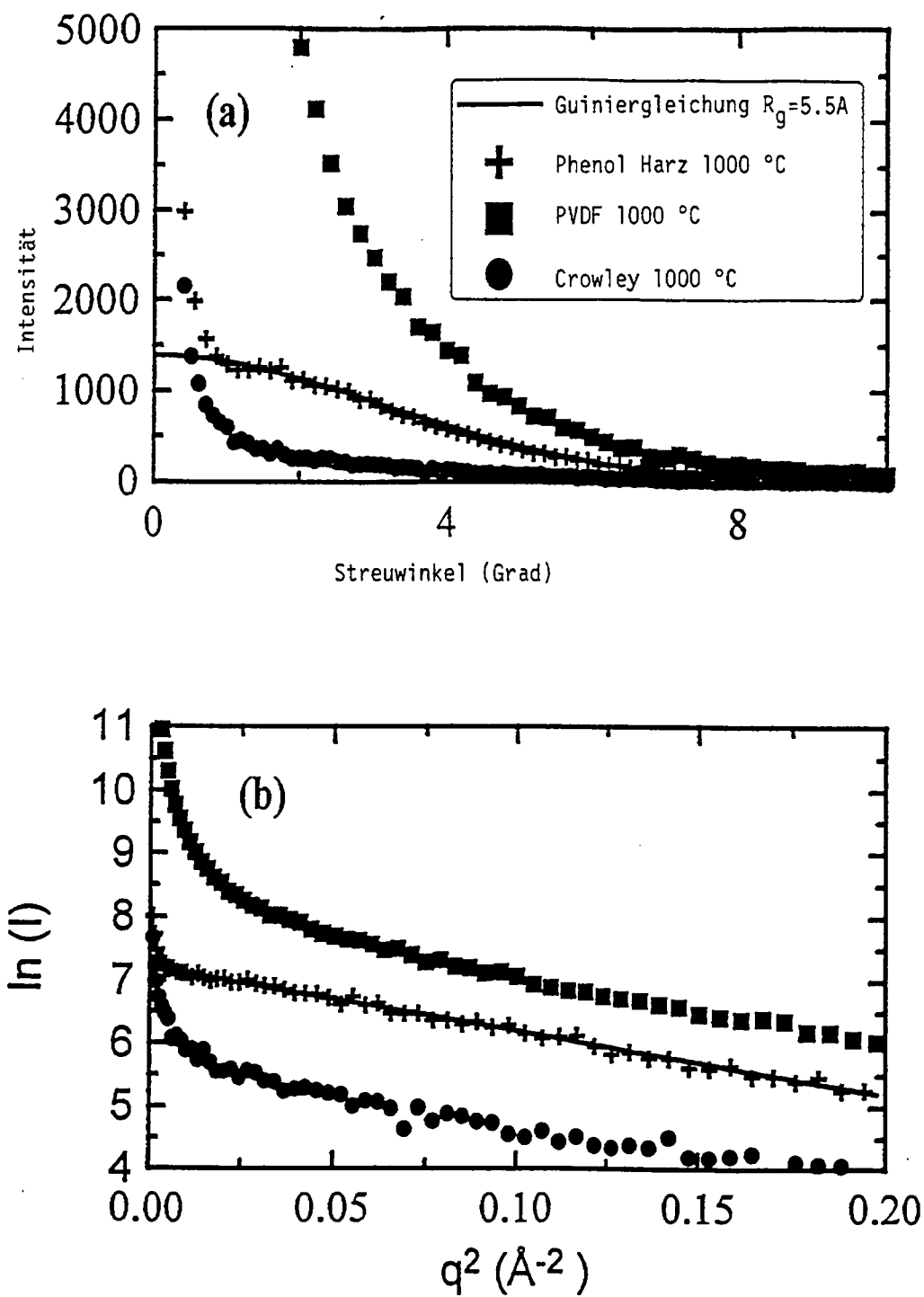


FIG. 34